Ueberreicht vom Verfasser.

SEPARAT-ABDRUCK
AUS DEM
NEUEN JAHRBUCH
FÜR MINERALOGIE, GEOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE.
Beilage-Band XLIV.
(S. 402—459 und Taf. VII—X.)

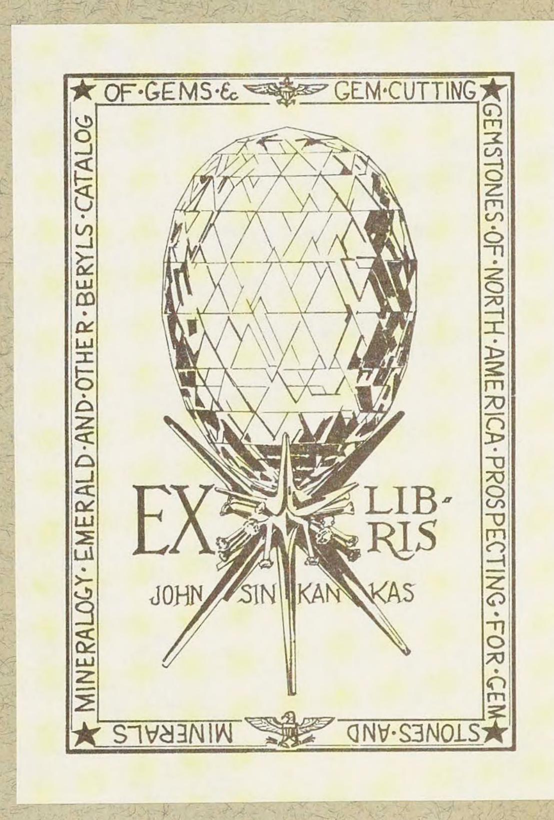
Beschreibung einiger synthetischer Silikatmineralien und synthetischer Versuche nebst Folgerungen für die natürlichen Vorkommen.

Von
J. Koenigsberger und **W. J. Müller.**

Mit 4 Tafeln.



STUTTGART 1920.
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
(Erwin Nägele).


OF·GEMS·&c
GEM·CUTTING
GEMSTONES·OF·NORTH·AMERICA·PROSPECTING·FOR·GEM
STONES·AND
MINERALS
MINERALOGY·EMERALD·AND·OTHER·BERYLS·CATALOG
EX LIBRIS
JOHN SIN KAN KAS

Separat-Abdruck aus dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc.
Beilageband XLIV.

Beschreibung einiger synthetischer Silikatmineralien und synthetischer Versuche nebst Folgerungen für die natürlichen Vorkommen.

Von

J. Koenigsberger und **W. J. Müller.**

Mit Taf. VII—X.

Die im folgenden beschriebenen Synthesen reihen sich an frühere Beobachtungen und Versuche über die Bildung alpiner Kluftmineralien [1]. Äußere Umstände hatten die Untersuchung des gesammelten Materials verzögert. Eine vorläufige Mitteilung einiger Ergebnisse [2] war von einem von uns in einem Vortrag kurz gegeben worden.

Inhaltsverzeichnis.

[1] J. Koenigsberger und W. J. Müller, Centralbl. f. Min. etc. 1906. p. 339 ff. u. 353 ff.

[2] W. J. Müller und J. Koenigsberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1912. p. 1273.

I. Beschreibung der synthetischen Mineralien.

1. Analcim in ganz kleinen Ikositetraedern, die nicht merklich anisotrop waren. Der Brechungsindex[1] n, 1,478 > n > 1,465, ist auf etwa 1,472 zu schätzen, ist also merklich kleiner, als der des natürlichen (1.487 für Na), vielleicht wegen anderen Wassergehalts. Spez. Gew. s war etwa 2,2. In HCl löslich bleibt oft die Gestalt in der gelatinösen Kieselsäuremasse erhalten. Manche Kristalle und die Ecken eines Kristalles sind aber schwerer angreifbar; dann bleiben ihre scharfen SiO_2-Skelette wie bei Leucit zurück. Der Analcim trat nie in dem reinen Kalisystem auf.

2. Die folgenden Zeolithe sind im spezifischen Gewicht und im optischen Verhalten einander ähnlich, chemisch aber verschieden.

I. Im reinen K—Al—Si-System; Zeolith A (I, 1 [V. 60] und II, 2 [V. 1]), s = 2,32, breite Nadeln von rhombischer Symmetrie (vgl. Taf. VII Fig. 5). Soweit doppelbrechend zeigen sie gerade Auslöschung. Die Begrenzung erfolgt durch breite Fläche (010? mit Gegenfläche) von rechteckigem Umriß (selten beidseitig abgestumpft), auf der die Nadeln liegen, und durch eine schmale, lange Fläche (100? und Gegenfläche), die an den Enden zweiseitig unter kleinem Winkel (etwa 15°) zugespitzt wird, und durch eine Endfläche (001?). Man könnte also an drei Pinakoide und zwei steile Domenflächen (0mn) denken. Verwachsungen verschiedener Art, die der rhombischen Symmetrie nicht zu entsprechen scheinen, sind häufig. In der Richtung der Längsausdehnung, die als Vertikalachse c genommen wurde, liegt in der breiten Fläche n_p (oder n_m), senkrecht dazu n_m (bezw. n_g). Die Doppelbrechung ist sehr wechselnd, im Maximum = 0,012. Die Nadeln sind ganz oder zu Zweidrittel, manchmal aber auch nur in Flecken, doppelbrechend. Bisweilen enthält ein

[1] Die Bestimmung der Brechungsindizes geschah mit Becke's Lichtlinie für den Auerbrenner (Schwerpunkt etwa 570 $\mu\mu$). Nützlich erwies sich die Herstellung einiger Mischungen aus Cedernöl und Canadabalsam, die n_m des Orthoklas, Albit usw. besaßen und die sich auch für Präparate gut eignen. Die Schwebemethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts läßt sich bei diesen feinen Pulvern anwenden, wenn man durch langsame sich umkehrende Rotation des Scheidegefäßes (nach Wülfing) das Zusammenballen verhindert.

isotroper, gleich breiter Rand, scharf abgesetzt, einen doppelbrechenden Kern[1], der durch die breite Fläche (010?) gut zu beobachten ist. Es bleibt unsicher, ob n_m oder n_g in (010) senkrecht zu n_p bezw. n_m liegt. Ein Achsenbalken tritt am Rand des Gesichtsfeldes aus; der andere hat, was zur rhombischen Symmetrie nicht paßt, etwas größere Schiefe als ersterer und ist nicht wahrnehmbar. Die Achsenebene ist ⊥ zur c-Achse; n_p (oder n_m) liegt zwischen 1,462 (bei den stark doppelbrechenden Nadeln) und 1,467, während n_g = 1,470 bis 1,467 ist. Spaltrisse nach der Längsachse auf der Doppelbrechung zeigenden Fläche sind häufig. Bei den scheinbar isotropen Nadeln ist n = 1,467. Die meisten Nadeln haben höher brechende Einschlüsse oder angewachsene Kristalle. In Canadabalsam erhitzt verlieren die meisten Nadeln größtenteils ihre Doppelbrechung (und H_2O?), nach Erhitzen auf Rotglut werden sie trübe und völlig isotrop. In verd. HCl verlieren sie ihre Doppelbrechung, aber auch in heißer konz. HCl bleibt das Kieselskelett völlig erhalten. Die Analyse ergab in Prozenten: 67 SiO_2, 7,2 Al_2O_3, 14,3 K_2O, 3,6 CaO, 1,2 Fe_2O_3, 5.8 H_2O. CaO und Fe_2O_3, stammen aus der festen natürlichen Kohlensäure der Eisenbombe. Die Formel, etwa 3 R_2O, Al_2O_3, 14 SiO_2, 4 H_2O paßt auf keinen natürlichen Zeolith. Die Lösung war (V. 1) reich an SiO_2 und arm an Al_2O_3.

Das spez. Gew. s = 2,28—2,32 liegt zwischen Natrolith und Thomsonit, zu denen aber das optische Verhalten nicht stimmt. Eine Verwandtschaft mit dem von F. Becke beschriebenen, von E. Baur[2] dargestellten Desmin ähnlichen aber nicht analysierten Zeolith ist vorhanden.

II. Im Na—K—Al—Si-System (IVa, 2). a) Zeolith Y in V. 67 (Fig. 7), lange dünne Nadeln. Auf der breiten

[1] Von zwei parallel c miteinander verwachsenen Nadeln war eine doppelbrechend, eine isotrop. Die Zuspitzungen ließen nicht sicher erkennen, ob hier ein Zwilling mit parallelem c und senkrecht gestellten a-Achsen oder Parallelverwachsung vorliegt, da auch mitunter (010) und (100) gleich breit sein können. Häufig sind Zwillingsbildungen (?), wobei die c-Achsen einen Winkel von 14—17° bilden, die breiten Flächen (100) parallel sind. Sieht man in der Richtung, in welcher beide Nadeln sich decken, so wird schiefe Auslöschung vorgetäuscht.

[2] E. Baur, Zeitschr. f. anorg. Chem. 72. p. 119. 1911, und Zeitschr. f. Elektrochem. 1911. p. 739.

Fläche (100?) kaum doppelbrechend. Die Begrenzung entspricht häufig nicht ganz, manchmal gar nicht rhombischer Symmetrie. Auf der schmalen Längsfläche 010?) bisweilen etwas stärkere Doppelbrechung, und dann sicher zweiachsig. $n_m = 1,478$. In verdünnter HCl leicht löslich.

b) In IVa, 2, Filterrohr, dieselben Nadeln; der kleinere Brechungsindex (n_p oder n_m) // der Längsrichtung c; der kleinere $n_1 = 1,477$, der größere $n_2 = 1,480$. In verd. HCl leicht löslich. In V. 68, Filterrohr: Nadeln kaum doppelbrechend; $n = 1,478$; $s = 2,35$. (Form und Verwachsungen ähnlich wie 1.) Bei kräftigem Glühen werden die Nadeln deutlich, wenn auch schwach einheitlich doppelbrechend.

c) Bei Zersetzung von Labrador bei 400° (V, 1) schön ausgebildete, klare, dicke Nadeln von Zeolith Z (Fig. 6), die teilweise monoklinen, teilweise rhombischen, teilweise hexagonalen Habitus zu besitzen scheinen. Die Doppelbrechung ist allseits äußerst schwach. Auf einer aufrecht stehenden Nadel, die senkrecht zur Längsrichtung (c-Achse) eine sechsseitig begrenzte Basis besitzt, war die Doppelbrechung nur gerade wahrnehmbar, obwohl das Licht die ganze Länge der Nadel durchsetzt. Zweiachsig; $N = 1,495—1,497$; $n_g - n_p = 0,002—0.003$; $s = 2,355$. In verd. HCl leicht löslich. Nach Erhitzen sind die Nadeln schwach getrübt, zeigen verstärkte Doppelbrechung.

Die Analyse ergab in Prozenten: 35 SiO_2, 16.3 Al_2O_3, 1,4 CaO, 19.2 K_2O, 18.5 Na_2O, 9,6 H_2O = oder molar 3,3 R_2O, 1 Al_2O_3, 3,55 SiO_2, 3,34 H_2O. Die Analyse war wegen der kleinen Menge, die durch Trennung nach dem spezifischen Gewicht erhalten werden konnte, schwierig. Deshalb darf man die Mol-Formel vielleicht folgendermaßen abrunden: 7 R_2O, 2 Al_2O_3, 7 SiO_2, 7 H_2O. Jedenfalls ist die Menge Alkali R_2O ungewöhnlich hoch. Obgleich die Kristalle chemisch, optisch und ihrem Verhalten bei der Erhitzung nach in die Zeolithgruppe zu stellen sind, kann man sie doch keinem bekannten Mineral anreihen. Bei unseren Versuchen war die Lösung alkalireich, daher der Überschuß davon im Zeolith. Die Zusammensetzung des künstlichen Zeolith zeigt, daß in der Natur schon die Lösungen chemisch etwa die Zusammensetzung der später auskristallisierten Zeolithe gehabt haben

müssen; denn je nach der Zusammensetzung der Lösung erhielten wir künstlich verschiedene Zeolithe.

Die Zersetzung von Labradorplagioklas bei 330° (V, 3) gab Nadeln ähnlich wie in I[1] auf der breiten Fläche stark doppelbrechend; n_p // c = 1,500; n_m — n_g = 1,512; zweiachsig; Austritt der einen Achse ganz am Rand der breiten Fläche. Spaltrisse oder Riefung // c. In HCl löslich. Nach Erhitzen auf starke Rotglut: fleckig, trüb, schwach doppelbrechend.

e) In V, 2 ähnliche Nadeln wie d. Verwachsungen wie bei I.; N = 1,498; nicht doppelbrechend.

III. Bei 100° und 180° bestand im Na—K—Al—Si-System (IVb, 1, 2, 3) die Hauptmasse aus einem Zeolith X, dessen kurze Nadeln Begrenzung rhombischer oder monokliner Symmetrie zeigten, ganz ähnlich wie die unter IIa beschrieben. Alle waren schwach doppelbrechend; n_p oder n_m liegt in der Längsrichtung (// c-Achse), n_p = 1,479—1,480; n_g = 1,485, s = 2,17; in HCl leicht löslich. Wegen der Kleinheit der Nadeln, l = 2—4 μ) konnten Achsenbilder nicht beobachtet werden.

Die Analyse an einer größeren Menge gereinigten Materials ergab in Prozenten: 39,7 SiO_2, 24,6 Al_2O_3, 2,3 CaO, 20,4 K_2O, 5,1 Na_2O, 2,1 CO_2, 6,6 H_2O, hierin war Na_2CO_3 mechanisch beigemengt. Eine Portion wurde besonders sorgfältig gereinigt und nach dem spezifischen Gewicht getrennt. Nach dieser Behandlung blieb nur eine kleine Portion ganz reinen Materials übrig;

[1] Vielleicht liegt eine Gruppe des Zeolith A vor, in der K_2 z. T. durch Na_2 oder Ca ersetzt wird; im Na—K-System ist n höher als im reinen K-System und bei Zersetzung des Ca-reichen Labradors wieder höher; es steigt n von 1,467 auf 1,480 und dann auf 1,505; s von 2,32 auf 2,355. Die Symmetrie ist wahrscheinlich monoklin, optisch mit geringer Auslöschungsschiefe. Daß die nur Kali enthaltenden Kristalle gegen HCl widerstandsfähiger sind als die mit Na, Ca, ist auch bei den Feldspäten und natürlichen Zeolithen zu beobachten. — Die wechselnde Doppelbrechung ist schwer zu erklären; sie ist kaum auf nachträgliche Verwitterung an der Luft und variablen H_2O-Gehalt zurückzuführen. Die Richtung größter Linearausdehnung (// c-Achse) ist stets die des kleineren Brechungsindex (die Schwingung des elektrischen [Fresnel-]Vektors parallel c). In der c-Richtung sind die Kristalle meist 4—5mal länger als senkrecht dazu. Die von J. Lemberg und von St. J. Thugutt dargestellten Kalizeolithe und Umwandlungsprodukte natürlicher Zeolithe stimmen chemisch nicht mit unseren Zeolithen überein (vgl. C. Doelter, Handb. d. Mineralchem. 2. p. 415 u. a.). Optisch wurden erstere meist nicht genauer untersucht.

dessen Analyse gab: 43,3 SiO_2, 20,7 Al_2O_3, 4,5 CaO, 26,7 K_2O, 4.7 H_2O. Die Mol-Formel ist etwa: 6 SiO_2, 7,5 R_2O, 2 Al_2O_3, 3 H_2O. Von bekannten Zeolithen nähern sich Heulandit und Philippsit dieser Zusammensetzung, falls der Heulandit (vgl. HINTZE p. 1635) $H_4CaAl_2Si_6O_{18} + 3H_2O$ geschrieben wird, wobei H_4Ca als $3R_2$ gelten. Philippsit und Heulandit haben aber weniger Tonerde. Für eine chemische Verwandtschaft mit Philippsit oder Heulandit spräche auch die Aufnahme von Ca in das Molekül. Der geringere Wert der Dichte 2,17 statt 2,2, der Brechungsindex $n_p = 1.480$ statt 1,498 bezw. 1,50 könnte durch den geringeren Gehalt an Calcium, das durch Alkali ersetzt ist, und an Tonerde erklärt werden. Der optische Charakter würde dem des Heulandits sich nähern.

Den Zeolithen verwandt ist ein pektolithähnliches Mineral (Fig. 4a und b), das meist Büschel von feinen Nadeln, aber auch einzelne Nadeln zeigt. Es ist mit demselben Habitus von DAUBRÉE und von BAUR beschrieben worden und ist dem Aluminiumsilikat von SCHLAEPFER-NIGGLI[1] verwandt. Durch hohe Brechung und Doppelbrechung unterscheidet es sich von den Zeolithen. Das Mineral verliert leicht Wasser und schrumpft bei Erhitzen auf schwache Rotglut zusammen. Die Schwingung parallel der Längsrichtung (b-Achse) hat den kleinsten Brechungsindex n_p (positiver Charakter der Längsrichtung). Senkrecht dazu liegen n_g und n_m, die nicht merklich verschieden voneinander sind. Gerade Auslöschung. In verd. HCl leicht löslich ohne Skelett oder Gelbildung. s ist nicht genau bestimmbar, aber sicher größer als 2,55. Die Brechungsindizes schwanken bei den Präparaten verschiedener Versuche. V. 55 gibt im Bodenkörper: $n_g = 1,627$, $n_p = 1,585$—$1,590$. An natürlichem Pektolith fanden A. MICHEL-LÉVY und A. LACROIX $N = 1,61$, und $n_g - n_p = 0,038$. Das Aluminiumsilikat von SCHLAEPFER-NIGGLI hat $n_g = 1,63$. Der Pektolith von BAUR nach BECKE: $n_g = 1,620$. V. 65 (aus Labrador) gab Pektolith mit $n_g = 1,648$, $n_p = 1,595$. Als Filterprodukt von V. 67 (Fig. 10) wurden kurze Säulen erhalten, die am Ende in kurze, büschelförmig divergierende Fasern ausliefen, häufig verzwillingt waren. Sie besaßen sonst ungefähr die oben

[1] M. SCHLAEPFER und P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Chem. 87. p. 52. 1914.

beschriebenen Eigenschaften des Bodenkörper-Pektolith. $n_g = 1{,}600$, $n_p = 1{,}580$. Nach dem Glühen wurde $n_g = 1{,}620$, $n_p = 1{,}600$.

Das Mineral kommt im reinen Kalisystem, im Na—K—Al—Si-System mit und ohne Beimengung von Ca vor. Rechnet man das reine Aluminiumsilikat von SCHLAEPFER-NIGGLI dazu, so liegt eine Gruppe vor, mindestens so verzweigt wie Zoisit-Epidot. Das chemische Verhalten scheidet sie von Dumortierit, Sillimanit, Wollastonit.

3. Leucit ist z. B. im reinen Kalisystem (I, 1) sehr gut ausgebildet. Man beobachtet größere flache Kristalle mit Prisma und Pyramiden von rhombischem Habitus, die aber auch als quadratisch gelten können, so wie sie CH. und G. FRIEDEL beschrieben. Doch sieht man in polarisiertem Licht gekrümmte Achsenbalken; n_p // c. Häufig sind dann Durchkreuzungszwillinge oder Vierlinge (vgl. Taf. VII Fig. 4 a) mit senkrecht gekreuzten Achsen und parallelen Prismenflächen. Daneben treten pseudoreguläre Formen auf, Leucitoeder, allein und mit Würfel, Oktaeder mit Würfel; vielfach auch gerundete Kristalle. Alle diese zeigen im polarisierten Licht schwache Doppelbrechung und Zwillingsbau. $s = 2{,}48—2{,}51$, die Leucite schweben in 2,507. $n = 1{,}508$ ($\pm$ 0,001). Viele Kristalle haben einige höher brechende Einschlüsse. Chemisch wurde K, Al, Si festgestellt; $H_2O \leqq 1\%$.

Konzentrierte heiße HCl greift stark an; doch bleiben die Kristallkörner in ihren angenäherten Umrissen erhalten. Sie besitzen keine Doppelbrechung mehr. Diese Leucitkieselskelette sind charakteristisch (vgl. Taf. VII Fig. 1) und bleiben nach Behandlung mit konz. HCl nebst Orthoklas und Zeolithkieselskeletten zurück, während die anderen Mineralien der Na—K—Al-Systeme verschwinden. Nach F. RINNE und R. KOLB hat Leucit bei 21° $n = 1{,}5088$. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 2,45 und 2,50. — In unseren Na—K-Systemen zeigt der Leucit dieselben Eigenschaften wie im K-System. Bisweilen sind Vierlinge häufig; meist aber treten pseudoreguläre Würfel mit Oktaeder, oft abgeflacht nach einer Würfelfläche auf. Stets ist $n = 1{,}508$, s etwa 2,50, so daß in Verbindung mit der Skelettbildung in HCl die Diagnose leicht und sicher ist.

4. Ein Pyrophyllit oder Nephelin ähnliches Mineral in sehr kleinen Schuppen wurde einmal (V. 67) erhalten. Die Anordnung in Büscheln ist ganz ähnlich wie in einem von Herrn P. NIGGLI freundlichst überlassenen Präparat. In HCl löslich; s = 2,50. Positiver Charakter der Längsrichtung, nach der n_g = 1,534, n_p oder. n_m ist 1,527. Gerade Auslöschung, zweiachsig. Durch Glühen nicht merklich verändert. Die Querbegrenzung der länglichen Schuppen ist selten deutlich, scheint rhombischer Symmetrie zu entsprechen. Der Pyrophyllit von NIGGLI hat nach meiner Messung n_g = 1,585, n_p = 1,533, n_m = 1,55. Der Pyrophyllit von BAUR[1], den BECKE untersuchte, hatte n_g = 1,58, $n_g - n_p$ = 0,02, ähnlich wie der natürliche. Der niedrigere Brechungsindex unseres Präparats spricht eher für Verwandtschaft mit Nephelin; doch war das Mineral in HCl weniger leicht löslich.

5. Bei den Versuchen mit überschüssiger Kohlensäure wurde über 400° ein Mineral Fig. 3 erhalten, das mit den Glimmerzeolithen (Gyrolith, Centrallassit, Cyanolith) Verwandtschaft zeigt. Die großen einheitlich auslöschenden, aber in Schuppen zerfallenden Stücke gehören einem sprödblätterig spaltenden Mineral an, das sehr leicht Wasser und Kohlensäure und damit seine starke Doppelbrechung verliert. s = 2,515. Parallel einer Begrenzung der chagrinierten Spaltflächen liegt n_g = 1,511—1,517; $n_1 - n_2$ = etwa 0,022 im Maximum: Schon ganz verdünnte HCl vermindert die Doppelbrechung erheblich. In konz. HCl bleibt das schwach doppelbrechende SiO_2-Skelett. Auf Gelbglut erhitzt zerfällt das Mineral in (Orthoklas?) Mikrolithe.

Die Begrenzung ist bisweilen rhombisch; meist tritt senkrecht in der Spaltebene die spitze Bisektrice aus und die Achsen sind in Luft sichtbar.

Die Analyse ergab in Prozenten: 23,9 K_2O, 6,7 Al_2O_3, 64,1 SiO_2, 3,6 H_2O, 0,5 CO_2, was molar etwa Al_2O_3, 4 K_2O. 16 SiO_2, 3 H_2O geschrieben werden kann.

[1] E. BAUR erhielt ein Silikat, das F. BECKE als dem Gyrolith nahestehend bezeichnete, mit n_o = 1,529, $n_o - n_e$ = 0,06. Für natürlichen Gyrolith fand HIMMELBAUER (DOELTER, Handb. d. Mineralchem. 2. p. 470. 1913) n_g = 1,54 im Mittel. Der Gyrolith von Collinward (vgl. im folgenden Abschnitt II) hat aber n_m = 1,523 und n_p = 1,518; er ist deutlich zweiachsig.

6. Nephelin. In dem Kalisystem, z. B. I, 1 (V. 60 u. 55), sind die hexagonalen Blätter ⊥ c nicht doppelbrechend; sie sind sehr dünn; $\omega = 1{,}528-1{,}533$. Außerdem // c längere, tonnenförmige und spindelartige Kristalle. Die c-Achse liegt im Präparat horizontal. Sie erwiesen sich in polarisiertem Licht als Durchkreuzungszwillinge oder als knäuelartige Verwachsungen[1]. $\omega = n_g = 1.530$; $n_p = 1{,}525$; Interferenzfarbe gelbweiß. In verd. H Cl löslich, bei Erwärmung Kieselsäuregel gebend. s = 2,528. Im selben System mit Kalicarbonat (II. 1, V. 59) gaben die sehr kleinen Blätter $\omega = 1{,}522$; $\varepsilon = 1{,}518$[2]. F. Becke hatte am Kalinephelin von E. Baur $\omega = 1{,}525$ gefunden, die Doppelbrechung auf 0,005 geschätzt; A. Lagorio[3] hat an Kalinephelin, den Lemberg dargestellt hatte, $\omega - \varepsilon = 0{,}006$ bestimmt. Die Freundlichkeit der Herren E. Baur und P. Niggli ermöglichte mir die Vergleichung mit ihren Nephelinkristallen. Die von E. Baur bei 450° (V. 31) erhaltenen gleichen auch im Habitus völlig unsern Präparaten, sind etwas kleiner, selten verzwillingt. Ich fand deren ω etwa = 1,530. Es scheint, daß ein geringer Wassergehalt n etwas variabel macht. Bei längerer Erhitzung in Kanadabalsam stieg an unserem Nephelinpräparat (V. 60) ω von etwa 1,528 auf etwa 1.535. Weitere Erhitzung und starkes Glühen ändert dann weder an ε noch ω. Der Nephelin von P. Niggli und M. Schlaepfer ist einfach geradlinig begrenzt, nach allen Richtungen etwa gleich groß, $\omega = 1{,}525$. Die Kristalle, die // c auf dem Objektträger liegen, sind bei E. Baur (V. 31) in der Richtung von c 2—3 mal länger als senkrecht dazu, bei uns meist umgekehrt. In ersterem Falle ist die Basis eine größere, im anderen Fall eine kleinere Fläche. Die hexagonalen Blätter sind sicher eine andere Ausbildungsform, als die // c gestreckten Kristalle, nicht etwa nur von anderer Seite gesehen. Alle Nepheline sind durch Einschlüsse von

---

[1] Vgl. H. Rosenbusch, Mikrosk. Physiogr. 1, 2. p. 109., 1905.

[2] Nach Abschluß dieser Arbeit erschien die Untersuchung von P. Niggli über Gleichgewichte in Al_2O_3-, SiO_2-, K_2O-, TiO_2-, CO_2- usw. Systemen (Zeitschr. f. anorg. Chem. 98. p. 241. 1916). Die dort für Kalinephelin aus Schmelzfluß gemachten optischen und kristallographischen Angaben stimmen vollkommen zu unseren Beobachtungen.

[3] Vgl. C. Doelter's Handbuch d. Mineralchem. Kaliophilit (Phakelit). II. 409. 1915.

höherbrechenden Körnern charakterisiert, die meist zonar und etwa vom Innern bis zur Mitte reichend angeordnet sind. Der Nephelin des Kali—Natronsystems ist durchaus ähnlich, leicht in verd. HCl löslich wie oben, n etwas höher. In V. 80 (III, 1) ω = 1,528; in V. 61 (III, 2) zeigen die Tonnenkristalle ω = 1,534—1,538, ε = 1.529—1.533; die hexagonalen Blätter haben ω = 1,538—1,539. Einfache Kristalle mit geraden Umrissen sind bei den // c liegenden Kristallen selten. In I, 2 (V. 58) zeigen die hexagonalen Tafeln ω = 1,529—1,533 deutlichen Zerfall in 6 Sektoren, von denen je zwei, die aber nicht gegenüberliegen, gleichzeitig auslöschen[1]. Der Nephelin von III, 3 (V. 60a) zeigt in den Tafeln häufig Kern mit ω = 1,527 und Rand ω 1,534, IV, 4 (V. 55), gibt Nephelin mit ω = 1,515 bis 1.535 (vgl. Fig. 4); letzterer Wert ist häufiger. Manche Kristalle geben Prisma und Basis, IV, 2 (V. 67), nur Blätter; ω meist = 1,538. Durch Zersetzung von Labrador V, 4 (V. 65), erhaltener Nephelin zeigte ω = 1.535, ε = 1,529[2].

N. L. Bowen[3] fand an ganz reinem künstlichen Na-Nephelin aus Schmelzfluß ω = 1,537, ε = 1,533; s = 2,55—2,65. Man sieht aus diesen und den oben angegebenen Werten, daß wir auch im K—Na-System meist nahezu reinen Na-Nephelin erhielten.

7. Der Kalifeldspat zeigt als Filterrohrprodukt die Grundform mit den Pinakoiden. (010) ist die größte Fläche, auf der meist die Kristalle liegen; der Kantenwinkel etwa 67° (berechnet 64°). Die Auslöschungsschiefe ist etwa 3°, was für Reinheit des Kalifeldspat spricht. n_g = 1,525; n_m = 1,523; n_p = 1,519; s etwa 2.55. Unlöslich in heißer konz. HCl. Interferenzfarbe höchstens grauweiß, daher Achsenbilder nicht wahrnehmbar. In den Bodenkörpern bei allen Versuchen neben der pseudorhomboedrischen Grundform, die stets sehr klein $<$ 0,003 mm ist, noch Zwillinge: 1. größere, scheinbar einfache Kristalle, auf (010) liegend, von (001) und scheinbar von

[1] Vgl. hierzu H. Rosenbusch, l. c. p. 110 ff.

[2] Die Bestimmung des spezifischen Gewichts dieser feinen Pulver ist wegen des Zusammenballens verschiedenartiger Mineralien mit großen Fehlern behaftet.

[3] N. L. Bowen, Amer. Journ. (4.) 33. p. 49 u. 551. 1912.

zwei Domenflächen begrenzt. Im polarisierten Licht erweisen sich diese sehr dünnen Blätter als Durchdringungszwillinge nach dem Karlsbader Gesetz, und die Kantenwinkelmessung bestätigte, daß keine Domen, sondern nur Pinakoide die sechsseitige Begrenzung bedingen. Der Kalifeldspat (Orthoklas) strebt also unter diesen Bedingungen rhombischer Symmetrie zu.

2. Größere Kristalle der Grundform sind durch Juxtaposition nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingt (vgl. Fig. 1). Die Kanten von (100) sind für beide Individuen parallel; die Auslöschungsrichtungen bilden einen Winkel von 40^0 (berechnet 42^0) miteinander. Die Versuche von Baur und von Niggli ergaben ebenfalls Orthoklas mit den 3 Pinakoiden und Karlsbader Zwillinge. Auch in den Na—K-Systemen erhielten wir reinen Kalifeldspat im Einklang mit den Ergebnissen von Mäkinen[1], der eine Entmischung des Kali- Natronorthoklas mit sinkender Temperatur feststellte. Ob Orthoklas oder Mikroklin vorliegt, konnten wir nicht entscheiden.

8. Quarz zeigt deutlich die charakteristischen optischen und kristallographischen Eigenschaften und die von Becke an Baur's Präparaten beobachtete trigonale Ausbildung (vgl. Fig. 2).

Die Filterrohrprodukte ergaben ringsum begrenzte zweispitzige kurze Kristalle. [c : a wie 2 : 1.] Ähnlich wie bei unseren früheren Versuchen schien freie Kohlensäure in größerer Menge (II, 3) die Ausbildung der Prismenflächen zu hemmen. (Quarz von Herkimer Co., U. S. A.)

9. Bei Calcit überwiegt die rhomboedrische Form, $n_o = 1{,}66$; $n_e = 1{,}50$ einachsig; also kein Aragonit. In HCl löslich.

II. Optische Konstanten einiger natürlicher Silikate und einiger umgewandelter Zeolithe.

Die Untersuchung der künstlichen Zeolithe, die bei den vorher von W. J. Müller und dem Verf. beschriebenen Synthesen erhalten wurde, verlangte die Kenntnis der optischen Konstanten einiger natürlicher Mineralien, für die in der Literatur (C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Leipzig 1897;

[1] E. Mäkinen, Bulletin Commission geolog. Finlande. No. 35. Granitpegmatite usw. 1913.

Zusammensetzung der Mineralien.

	Zusammensetzung %	Formel molar	Literatur
Kalinephelin	29,1 K_2O, 32,5 Al_2O_3, 38,4 SiO_2	$KAlSiO_4$	Vgl. C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie. II. p 209.
Natronnephelin	22 Na_2O, 35,5 Al_2O_3, 42 SiO_2	$NaAlSiO_4$	N. L BOWEN (vgl p. 411) Synthese
Leucit	21,6 K_2O, 23,4 Al_2O_3, 55,0 SiO_2	$KAlSi_2O_6$	Theoretisch und natürlich (vgl. DOELTER, III. p. 463)
Orthoklas	66,9 K_2O, 18,3 Al_2O_3, 64,7 SiO_2	$KAlSi_3O_8$	Theoretisch und natürlich (vgl. DOELTER, l. c. p. 488)
Reihe des Natron-Kalipektolith bis Prehnit, Aluminiumsilikat SCHLAEPFER-NIGGLI		$[(CaK_2H_2)_2Si_3O_9]_n + [(CaK_2H_2)_3Al_2Si_3O_{12}]_m$	Nach Analysen (vgl. C. HINTZE, Handbuch der Mineralogie. II. p. 470 und 1135)
Analcim	14,1 Na_2O, 23,2 Al_2O_3, 54,5 SiO_2, 8,2 H_2O	$NaAlSi_2O_6 + H_2O$	Theoretisch und natürlich (vgl. HINTZE, l. c. p. 1712)
Glimmerzeolith (Kali-Cerinit bis Cyanolith)	23,9 K_2O, 6,7 Al_2O_3, 64,1 SiO_2, 3,5 H_2O. Verlust bei 100° 1,3, davon 0,8 H_2O u. 0,5 CO_2. Glühverlust 0,8	Al_2O_3, 4 K_2O, 16 SiO_2, 3 H_2O	Nach Analysen auf Veranlassung u. unter Leitung von W. J. MÜLLER
Zeolith Z_1	35,0 SiO_2, 16,3 Al_2O_3, 1,4 CaO, 19,2 K_2O, 18,5 Na_2O, 9,6 H_2O	2 Al_2O_3, 7 SiO_2, 7 (R_2O + RO), 7 H_2O	Nach Analysen wie oben
Zeolith A	67 SiO_2, 7,2 Al_2O_3, 14,3 K_2O, 3,6 CaO, 1,21 Fe_2O_3, 5,8 H_2O	1 Al_2O_3, 3 R_2O, 14 SiO_2, 4 H_2O	Nach Analysen wie oben
Zeolith X (Heulandit-ähnlich)	Gereinigt: 43,3 SiO_2, 20,7 Al_2O_3, 4,5 CaO, 26,7 K_2O, 4,7 H_2O. Ungereinigte größere Menge: 39,7 SiO_2, 24,6 Al_2O_3, 2,3 CaO, 20,4 K_2O, 5,1 Na_2HO, 6,6 H_2O, 2,1 CO_2	6 (?) SiO_2, 7,5 R_2O, 2 Al_2O_3, 3 H_2O	Wie oben

Der chemische Bestand der anderen Zeolithe und des Pyrophyllit ließ sich nicht festlegen.

C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Dresden 1912; H. Rosenbusch und E. A. Wülfing, Mikroskop. Physiographie. I, 2. Stuttgart 1905) keine oder nur spärliche Angaben zu finden waren.

Milarit, Kluftmineral im Kalisyenit des Aarmassivs (Piz Ault), $n_\omega = 1{,}536$; $n_\varepsilon - n_\omega \leqq 0{,}001$ für gelbes Licht.

Mesolith, sog. Cottonstone im Basalt von Taliskerbay, Skye, hat auf der breiten Fläche, die von einer schrägen Kante unter 87° begrenzt ist, keine meßbare Doppelbrechung; $n = 1{,}503$ ($\pm$ 0,002). Auf der schmalen Fläche senkrecht zu ersterer ist ganz schwache Doppelbrechung (etwa 0,0005) sichtbar. R. Görgey[1] fand an Mesolith der Faröer $\alpha = 1{,}5048$, $\beta = 1{,}5050$, $\gamma = 1{,}5053$ für Na-Licht.

Mordenit hat geringe Doppelbrechung; n etwa 1,52.

Philippsit von Leipa (Böhmen) zeigt auf (010) eine Auslöschungsschiefe von etwa 11°; $n_1 = 1{,}500$; $n_2 = 1{,}497$. Auf Spaltflächen (001) mit gerader Auslöschung n_1 (// a-Achse) $= 1{,}500$; n_2 (// c-Achse) $= 1{,}498$, ähnlich der Philippsit von Aci Castello, $n_g = 1{,}500$.

Gyrolith aus Basalt von Collinward bei Whitewell zwischen Belfast und Antrim (Irland), mit Analcim, Apophyllit und Thomsonit vergesellschaftet, hat in der Blätterebene, nach der er spaltet, $n_1 = 1{,}518$; $n_2 = 1{,}523$ und senkrecht dazu n_g etwa $= 1{,}532$; seine schon von Heddle beobachtete Zweiachsigkeit ist auf den Blättchen leicht festzustellen.

Er verliert leicht Wasser und hat dann höhere Brechungsindizes und schwächere Doppelbrechung.

Da bei unseren Versuchen mit dem K_2O, Al_2O_3, SiO_2-System die neu entstandenen künstlichen Zeolithe K_2O enthalten mußte, haben wir untersucht, inwieweit das optische Verhalten einiger natürlicher, grob zerkleinerter Zeolithe sich ändert, wenn Na_2O im Kristallgitter durch K_2O ersetzt wird. Ein derartiger durch Austausch des Alkali entstandener Kalizeolith ist aber nicht notwendig derselbe wie ein schon aus der Lösung mit K_2O aufgebauter[2]. Doch könnte das Raumgitter

[1] R. Görgey, Min.-petr. Mitt. 28. p. 77. 1909.

[2] Die Beobachtungen von F. Rinne (dies. Jahrb. 1916. II. p. 102) geben auch für Albit und Orthoklas verwandte, aber doch schon der Anordnung nach verschiedene Strukturbilder.

so stark sein, daß ein solcher Umtausch von K statt Na bei dem komplizierten Molekülen mit den vielen verschiedenen Bausteinen, den Leptonen des Gitters, keine Verschiebung, sondern höchstens Spannungen hervorbringt. Darauf weisen unsere Beobachtungen, doch sicher läßt sich das nur durch das Lauediagramm entscheiden. Daß in Zeolithen bei Behandlung mit Kalilösungen Natron durch Kali ersetzt wird, wies J. LEMBERG (Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges. **35** p. 557. 1883; **28**. p. 519. 1876; **37**. p. 959. 1885 u. a.) analytisch nach. Optische Veränderungen der Pulver genau zu verfolgen, war damals noch kaum möglich. Vergleiche dazu die Kritik von H. SCHNEIDERHÖHN (dies. Jahrb. Beil.-Bd. LX. p. 219. 1915). Wir haben Natrolith von Böhmisch-Leipa, den auch J. LEMBERG untersuchte (n_g // c; $n_m = 1{,}478$), 24 Stunden lang bei 180° mit 25 % K Cl-Lösung behandelt. Während vorher $Na_2O = 16{,}3$ Gew.-% betrug, wurden nachher 6,02 Na_2O und 14,96 K_2O Gew.-% gefunden. Brechungsindex und Doppelbrechung der Kristallbruchstücke waren aber nicht merklich verändert.

Philippsit von Böhmisch-Leipa mit 5,5 CaO, 5,7 Na_2O, 5,5 K_2O Gew.-% wird auf dieselbe Weise umgewandelt, so daß er nachher 12,3 K_2O, 5,7 Na_2O enthält. Keine Änderung in der Doppelbrechung. Auslöschungswinkel zeigten keine merkliche Änderung; n war um etwa 0,003 niedriger.

Thomsonit von Laven (Norwegen): $n_g = 1{,}538$; $n_m = 1{,}528$; $n_p = 1.523$. ($\pm$ 0.002) für gelbgrünes Licht wurde durch die KCl-Lösung optisch nicht merklich verändert. Nur einige Bruchstücke haben etwas Wasser verloren und hatten $n < 1{,}515$.

Desmin aus dem Kalisyenit des Schattigen Wichels (Aarmassiv) zeigte dagegen nach Behandlung mit K Cl-Lösung ein verändertes optisches Verhalten. Er hatte ursprünglich $c : a = 8-12^0$ Auslöschungsschiefe, $n_g = 1{,}504$; $n_m = 1{,}501$; $n_p = 1{,}493$. Nach der Behandlung mit 25 % K Cl-Lösung während 24 Stunden auf 180° war $n_p = 1{,}478$; $n_m = 1{,}481$; $n_g = 1{,}483$; die Auslöschungsschiefe sank auf 6°.

Keiner der Zeolithe ist durch die Einführung von K_2O an Stelle von Na_2O und CaO in ein Mineral verwandelt worden, das den künstlich dargestellten Zeolithen A, X, Y, Z gleichen würde. Am nächsten steht der Kalidesmin, aber die

schiefe Auslöschung und der chemische Bestand geben durchgreifende Unterschiede gegen die künstlichen Präparate. Die optischen Beobachtungen zeigen, daß der Basenaustausch auch im Kristallgebäude erfolgen kann. Auch die Erhaltung der Kieselsäureskelette nach Behandlung mit Säuren zeigt, daß bei niedrigerer Temperatur entstandene Silikate ein Raumgitter besitzen, in dem die SiO_2-Gruppen als besondere Elemente direkt durch starke Kräfte aneinander gebunden sind, so daß der Austausch der anderen Gruppen nur sekundäre Bedeutung hat (Wabengitter, von A. Reis, Zeitschr. f. Phys. 2. 59. 1920).

III. Beschreibung der synthetischen Versuche.

Die Versuche bezogen sich in der Hauptsache auf das System K_2O, Al_2O_3, SiO_2. Inzwischen haben E. Baur[1] sowie P. Niggli und M. Schlaepfer[2] wertvolles Versuchsmaterial bei einer Temperatur von ca. 450° bezw. 470° gesammelt und diskutiert. Da wir bei anderen Temperaturen, sowie unter Einbeziehung von Zusätzen von CO_2, Na_2O und CaO arbeiten, geben unsere Ergebnisse eine brauchbare Ergänzung. Die ganze Literatur über hydrothermale Mineralbildung haben P. Niggli und G. W. Morey[3] zusammengestellt. Unsere Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei früheren Versuchen, die Abänderungen sind a. a. O.[4] beschrieben.

Verwandte Materialien: Das Kaliwasserglas war von E. Merck bezogen. Sein Gehalt wurde jeweils analytisch festgestellt. Die Tonerde war entweder ein aus Sulfatlösung mit Ammoniak ausgefälltes, gut ausgewaschenes Hydrogel, das nur Spuren von Schwefelsäure enthielt, oder eine aus diesem Hydrogel hergestellte 0,5 molare Lösung von $Al(OH)_3$. Der Gehalt der Hydrogelpaste wurde durch Ausglühen bestimmt. Einige Salze wurden in geringer Menge, entsprechend der Zusammensetzung der in Quarzeinschlüssen alpiner Herkunft enthaltenen Lösung, der „Einschlußlösung"[5] zugesetzt. Kleine Mengen Kohlensäure wurden in Kaliumcarbonat, bezw.

[1] E. Baur, Zeitschr. f. Elektrochem. 72. p. 119. 1911.
[2] M. Schlaepfer u. P. Niggli, Zeitschr. f. anorg. Chem. 87. p. 52. 1914.
[3] P. Niggli u. G. W. Morey, Zeitschr. f. anorg. Chem. 83. p. 369. 1913.
[4] Zeitschr. f. anorg. Chem. 1918. p. 104.
[5] Centralbl. f. Min. etc. 1906. p. 72.

Natriumcarbonat (chemisch rein) zugegeben. Größere Mengen CO_2 wurden als Pastillen fester Kohlensäure kurz vor dem Zuschrauben in die Bombe eingeworfen. Der verwendete Labradorit entsprach etwa der Zusammensetzung 50 SiO_2, 30 Al_2O_3, 12 CaO, 5 Na_2O in Gew.-%. Nach jedem Versuch wurde die Flüssigkeit qualitativ untersucht, die eventuell vorhandenen Kristalle aus dem Filterrohr und auf dem Deckel sorgfältig gesammelt, die verkittete Hauptmasse des Bodenkörpers mit Wasser und einer Bürste herausgearbeitet.

Konzentration etwa 3,5—10 g Metalloxyde auf 30 ccm H_2O bei Zimmertemperatur. Im Filterrohr etwa 60 ccm H_2O von 0,2 Dichte über 360°; unter 360° H_2O zunehmend bis auf 30 ccm von der Dichte 1. Versuchsvolumen etwa 160 ccm. Ausgangsprodukte: Kaliwasserglas von Merck in Wasser: (1 K; 4,7 H; 2,85 SiO_3) entspricht 1,9 g SiO_2 in 10 H_2O. Wasserhaltige $Al(OH)_3$-Paste: 6,7 g Al_2O_3 in 100 g Paste bei den Versuchen I: 3, 4 und II; 2, 3, 4, 5, 6 und III; 4 und IV b; 1, 2, 3 oder K_3AlO_3-Lösung (0,5 molar) bei I: 1, 2 und II: 1 und III: 1, 2, 3 und IV a: 1, 2.

I. System K_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O.

1. (Vers. 60.) 3,36 g K_2O, 0,64 g Al_2O_3, 5,67 g SiO_2, 30 ccm H_2O = 11,4 K, 2 Al, 15 Si. — 24 Stunden bei 330°, dann 12 St. filtriert, 48 St. von 330° derart abgekühlt auf 20°, daß die Temperatur gleichmäßig etwa um 7° in der Stunde fiel. Bodenkörper: 0,5 Leucit (0,05 mm), 0,49 Kalinephelin (0,04—0,01 mm), 0,01 Zeolith A, was etwa 2 K, 2 Al, 3 Si entspricht, sowie lösliches Kalisilikat. Im Filterrohr[1] nichts ausgeschieden, in Mutterlauge 0,1 g SiO_2 sowie KOH.

2. (V. 58.) 0,53 g K_2O, 0,88 g Al_2O_3, 1,89 g SiO_2, 30 ccm H_2O = 1,3 K, 2 Al, 3,7 Si. — 10 St. auf 370°, nicht filtriert, rasch abgekühlt. Bodenkörper: 0,6 Leucit (0.01 mm), 0,4 Mikrolithen von ? und von Kalinephelin (0,001 mm), 0,01 „K-Pektolith" (l = 0,015 mm, ⊥ l = 0,0005). Die Zu-

[1] Wenn filtriert worden war, wurde langsam abgekühlt, damit im Filterrohr gute Kristalle sich ausbildeten. Der Bodenkörper war dann nicht mehr mit flüssigem Wasser in Berührung. Nur wenn über 360° erhitzt war, wurde die Abkühlung bis 360° rasch vorgenommen. In dieser kurzen Zeit war auch eine Umwandlung der erst über 360° stabilen, meist widerstandsfähigen Mineralien nicht zu befürchten.

sammensetzung verlangt, daß die Mikrolithen z. T. keine Aluminiumsilikate sind.

3. (V. 57.) Dieselbe Zusammensetzung wie 2. — 24 St. auf 440°, filtriert und abgekühlt. Bodenkörper: 0,2 [1] Leucit (0,01 mm), 0,4 Kalinephelin (0,02 mm), 0,2 Mikrolithen von ?, 0,2 Kalifeldspat (0,01—0,03 mm), 0,01 „Kalipektolith". Im Filterrohr nichts. — Also kristallisiert ausgeschieden (etwa = 2 K; 2,0 Al, 3,5 Si).

4. (V. B.) 0,74 g K_2O, 0,80 g Al_2O_3, 1,98 g SiO_2, 30 ccm H_2O = 1 K, 1 Al, 2,1 Si. — 10 St. auf 410°, nicht filtriert. Bodenkörper: 0,1 Leucit mit Colloideinschlüssen (0,01 mm), 0,1 Kalifeldspat, 0,3 Leucit, 0,2 Mikrolithen von Nephelin u. a.; 0,3 Colloid.

II. System K_2O, Al_2O_3, SiO_2, CO_2, H_2O.

1. (V. 59.) 6,58 g K_2O, 0,64 g Al_2O_3, 5,67 g SiO_2, 0,64 g CO_2, 30 g H_2O = 18,8 K, 2 Al, 15 Si. — 24 St. auf 320°, 12 St. filtriert, 48 St. abgekühlt. Bodenkörper: 0,8 Kalinephelin (0,001—0,003 mm), 0,2 Leucit, etwa 0,005 Calcit. Filterrohr: etwa 1 mg Quarz (0,1 mm), Spuren von Calcit, Mutterlauge alkalisch.

2. (V. 1.) 1,06 g K_2O, 0,34 g Al_2O_3, 3,8 g SiO_2, 40 g H_2O, 5 g CO_2 = 2,6 K, 0,77 Al, 7,4 Si. — Etwa 3 St. erhitzt, bis 310° erreicht waren. Die praktische in Betracht kommende Erhitzung lag also im Temperaturintervall unter 310°. Nicht filtriert, rasch abgekühlt. Bodenkörper: 0,6 Kalizeolith A (// c = 0,1 mm, // a und b = 0,01 mm), 0,05 Leucit, etwa 0,3 Kieselsäuregel. Mutterlauge nicht untersucht.

---

[1] Die Zahl vor dem Mineral gibt das Mengenverhältnis im Bodenkörper. 0,5 Leucit besagt, daß die Hälfte (dem Gewicht nach) der in H_2O unlöslichen Kristalle aus Leucit bestand. Die wasserlöslichen Mineralien wurden nicht bestimmt; der Bodenkörper nach dem Versuch stets mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das von G. W. Morey dargestellte, auch in Wasser von 100° schwerlösliche $KHSi_2O_5$ fehlte bei uns entsprechend der viel größeren Wassermenge (vgl. G. W. Morey, Zeitschr. f. anorg. Chemie. **86**. p. 314. 1914). Über leicht lösliche Kalisilikate dagegen können wir nichts aussagen. — Die Zahlen in mm hinter dem Mineral geben den mittleren Durchmesser der Kristalle. l bedeutet die größte Längsausdehnung.

3. (V. 2.) Dieselbe Zusammensetzung. — 24 St. auf 310°, filtriert, 48 St. gleichmäßig abgekühlt. Bodenkörper: 0,5 Quarz (0,01—0,03 mm), 0,05 Leucit (0,007 mm), 0,45 Colloid. Filterrohr: etwa 0,05 g Quarz. Mutterlauge nicht untersucht.

4. (V. 3.) Dasselbe 24 St. auf 420—430°, filtriert, 48 St. gleichmäßig abgekühlt. Bodenkörper: 0,2 Leucit (0,007 mm), 0,15 Kalifeldspat (0,01 mm), 0,05 Quarz (0,01 mm), 0,3 Glimmerzeolith (0,1 mm), 0,30 Mikrolithe und mikrolithische Nadeln. Filterrohr: 0,5 Quarz und 0,5 mikrokristallinisches, in HCl unlösliches Aggregat (Kalifeldspat), zusammen etwa 80 mg, die bei 420° in etwa 12 g H_2O (60 ccm von Dichte 0,2) gelöst waren.

5. (V. AA, C, D.) Dasselbe nur 2 g CO_2 (statt 5 g), 24 St. auf 360° erhitzt. Bodenkörper: Glimmerzeolith mit Mikrolithen durchsetzt.

III. System K_2O, Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, CO_2, H_2O.

1. (V. 80.) 0,53 g K_2O, 0,88 g Al_2O_3, 1,89 g SiO_2, 0,12 g Na_2O, 0,09 g CO_2, 21 g H_2O = 1,3 K, 0,4 Na, 2 Al, 3,7 Si. — 12 St. bis 300°. Das Na_2CO_3 war als gesättigte Lösung in Gummi eingeschlossen und kam erst bei 200° zur Wirkung. Dann wurde abgekühlt. Bodenkörper: 0,3 Analcim (0,02 mm), 0,7 Nephelin.

2. (V. 61.) Dasselbe wie 1. mit 33 g H_2O (statt 21). — 24 St. auf 360°. Hierbei war Na_2CO_3 im Silbertiegel enthalten, der aufrecht im Filterrohr stand. Durch kurzes Umkehren bei ca. 360° wurde das Na_2CO_3 mit dem übrigen Rohrinhalt vereinigt. — 36 St. abgekühlt. Bodenkörper: 0,7 Na-K-Nephelin (0,02 mm), 0,3 Kalifeldspat (0,005—0,04 mm), 0,05 „Pektolith" (0,03 mm). Zusammensetzung der Ausscheidungen danach etwa: 2 (NaK); 2 Al, 3,2 Si; also muß wohl etwas SiO_2 noch in Lösung geblieben sein.

3. (V. 60 a.) Dasselbe 24 St. auf 365°, dann Na_2CO_3 durch Umkehren wie bei 2. hinzugefügt. Hierbei bleibt das ganze Rohr umgekehrt stehen. Das Na_2CO_3 wirkte also wesentlich auf die in der filtrierten Lösung enthaltenen Stoffe, weniger auf den Bodenkörper. — 12 St. filtriert, 24 St. abgekühlt. Bodenkörper: 0,6 K-Nephelin und wenig Na-Nephelin (0,025 mm), 0,4 Kalifeldspat (0,001)—0,005 mm. Zusammen-

setzung des kristallisierten Bodenkörpers danach etwa: 2 (Na K). 2 Al, 3,6 SiO_2.

4. (V. 56.) Dasselbe, etwa die gleiche Menge wie bei 3.: Na_2CO_3 gleich hinzugesetzt. — 14 St. auf 350—360° erhitzt, filtriert und abgekühlt. Bodenkörper: 0,3 Leucit (0,02—0,05 mm), 0,1 Na-Nephelin, 0,6 Mikrolithen von Nephelin (?). Filterrohr nichts.

IVa. System K_2O, Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O, CO_2 mit geringem Zusatz von NaCl.

1. (V. 68.) 3,36 g K_2O, 0,30 g Na_2O, 0.64 g Al_2O_3, 5,67 g SiO_2, 0,2 g CO_2, 0,5 g NaCl, 30 g H_2O = K 11,4, Na 1,6, Al 2, Si 15. — 12 St. auf 340°, filtriert. Bodenkörper: 0,6 Nephelin (0,012 mm), 0,2 Leucit (0,010 mm), 0,1 Zeolith Y (0,05 mm), 0,1 Colloid. (Spuren von Calcit.) — Filterrohr etwa 2 mg Zeolith Y (// c = 0,04 mm; // a und b = 0,005 mm).

2. (V. 67.) Dieselbe Zusammensetzung. — 12 St. bei 340°; rasch umgekehrt und filtriert; 3 Tage von 240° auf 20° abgekühlt. Bodenkörper: 0,2 Nephelin (0,010 mm), 0,5 Colloid, 0,15 Zeolith Y (// c: 0,03 mm; // a und b: 0,003 mm), 0,15 „Pyrophyllit“. Im Filterrohr etwa 50 mg: 0,8 Zeolith Y, 0,2 „Pektolith B“.

IVb. System wie IVa, aber mit geringem Zusatz von $CaCO_3$.

1. (V. 52.) 0,61 g K_2O, 0,27 g Na_2O, 0,88 g Al_2O_3, 1,89 g SiO_2, 0,04 g Ca_2O, 0,12 g CO_2, 0,16 g Cl, 0,05 g SO_4, 30 g H_2O = 1,5 K, 1,0 Na, 2 Al, 3,7 Si. — Etwa 48 St. auf 100° in Glasgefäß mit Rückflußkühler erhitzt. Die Colloide sind in Mikrolithe von Zeolithen umgewandelt, die wahrscheinlich Analcim und Zeolith X sind.

2. (V. 53.) Dasselbe etwa 180 St. auf 100°: Zeolith X.

3. (V. 54.) Dasselbe 36 St. auf 180° in Platinapparatur, nicht filtriert: 0,8 Zeolith X (// c = 0.003 – 0,008 mm, // a und b = 0,001—0,003 mm), 0,2 rundliche Mikrolithe.

4. (V. 55.) Dasselbe 36 St. auf 360°, dann filtriert, 24 St. abgekühlt. Bodenkörper: 0,6 Nephelin (0,025 mm), 0,16 Leucit (0,01 mm), 0,15 Pektolith (c = 0,03 mm), 0,15 Kalifeldspat Mikrolithe (0,0005 mm), 0,01 Calcit. Filterrohr: 5 mg Pektolith (l = 0,05 mm) und ? Mikrolithe.

5. (V. 51.) Dasselbe 72 St. auf 430°, nicht ganz dicht, Wasser teilweise entwichen, Bodenkörper: 0,75 Nephelin (0,015 mm), 0,1 Leucit (0,03 mm), 0,15 Kalifeldspat (0,02 mm). — Mutterlauge nicht untersucht.

V. Labradorplagioklas mit Alkalicarbonat. (Labradorit = etwa 50 SiO_2, 30 Al_2O_3, 12 CaO, 5 Na_2O in Gew.-%.)

1. (V. 62.) Grobe, etwa 1 cmm große Stücke, insgesamt 2 g Labradorit mit 1,2 g K_2CO_3 und 0,36 g $NaCl$, 30 ccm H_2O. — Auf 400°, 24 St. lang filtriert und rasch abgekühlt. Bodenkörper: Unverändert blieben etwa Zweidrittel des Labradorit. Auf diesem liegen z. T. aufgewachsen, z. T. lose 0,7—0,8 Zeolith Z_1 (l = 0,1—0,3 mm, ⊥ l = 0,010—0,03 mm), 0,05 Kalinephelin (0,007 mm), 0,05—0,1 Kalifeldspat (0,05—0,1 mm), 0,05—0,1 Pektolith (l = 0,06, ⊥ l = 0,0005 mm), 0,01 Leucit (0,01 mm). — Filterrohr: Spuren von Zeolith.

2. (V. 64.) Dasselbe wie 1. (V. 62). Auf 340°, 24 St., filtriert, abgekühlt. Bodenkörper: $\frac{19}{20}$ unveränderter Labradorit. Von den Neubildungen: 0,7 Zeolith Z_1 (0,01 mm), 0,2 Calcit (0,001 mm), 0,1 Pektolith (0,01 mm).

3. (V. 66.) 10 g Labradorit mit 1 g $NaOH$, 1 g KOH, 0,3 g K_2CO_3, 1 g KCl, 40 ccm H_2O. — 96 St. bei 330° erhitzt, filtriert, abgekühlt während 36 St. Bodenkörper: Unverändert etwa $\frac{5}{6}$ des Labradorit. Von den Neubildungen: 0,2 Zeolith Z_2 (// c = 0,02—0,05 mm, ⊥ c = 0,01 mm), 0,1 Pektolith (// l = 0,05; ⊥ l = 0,0005 mm), 0,5—0,7 Nephelin (0,05—0,25 mm). — Filterrohr: Spuren von Zeolith.

4. (V. 65.) 5 g Labradorit mit 1 g $NaOH$, 1 g KOH, 0,3 g K_2CO_3; 40 ccm H_2O. — 72 St. erhitzt auf 330°, filtriert, 36 St. abgekühlt. Bodenkörper: $\frac{19}{20}$ unveränderter Labradorit. Die Neubildungen: 0,9 Nephelin, 0,1 Pektolith.

VI. (V. 71.) Hämatit und Chlorit in 30 ccm H_2O, 1,5 Na_2O, 1,0 K_2O, 2 CO_3, 0,5 Cl. — 48 St. auf 420° filtriert, 24 St. erkaltet. Auf den Hämatitbruchstücken sehr spärliche Neubildungen von Chlorit; der Hämatit nicht merklich gelöst. Im Filterrohr: etwa 0,01 g braunes Colloid, Eisenoxydhydrat, und etwas Chloritstaub, der aber vielleicht nicht neugebildet.

IV. Vergleichung dieser Ergebnisse mit früheren Synthesen.

Vergleichen wir zunächst diese Versuche mit denen anderer Autoren, die ungefähr dieselben chemischen Komponenten in Molprozenten der Oxyde verwandten, aber unter anderen physikalischen Bedingungen arbeiteten.

1. M. Schlaepfer und P. Niggli (l. c. p. 58; V. 40). Molprozente: 17 K_2O, 21 Al_2O_3, 62 SiO_2. Chemikalien von Merck (vgl. p. 434. Anm. 3), 3 ccm H_2O auf 20 ccm Raum. — Bei 470° erhitzt während 24—28 St. Neu: Kalinephelin.

2. Dieselben Autoren (p. 60; V. 76). Molprozente: 10 K_2O, 20 Al_2O_3, 70 SiO_2. Ausgangsmaterialien selbst hergestellt. 2 ccm H_2O auf 20 ccm Volumen. — Bei 470° während 1—2 Tage erhitzt. Neu: „Orthoklas" und amorpher Opal.

3. K. und M. (vgl. oben I, 2; V. 58). 12 K_2O, 19 Al_2O_3, 69 SiO_2. — Bei 370° 10 St. erhitzt. 30 ccm H_2O auf 160 ccm Volumen. — Neu: 0,6 Leucit, 0,4 Mikrolithen, die z. T. Kalinephelin sind, 0,01 Pektolith.

4. K. und M. (vgl. oben I, 3; V. 57). Dieselbe Zusammensetzung; 24 St. auf 440°. Neubildung: 0,2 Leucit, 0,4 Kalinephelin, 0,2 Mikrolithen von ?, 0,2 Orthoklas, 0,01 Pektolith.

Ferner dasselbe K—Al—Si-System mit Zusätzen; alles in Molteilen angegeben: 5. M. und K. (III, 1; V. 80). 15 K_2O + Na_2O, 18 Al_2O_3, 67 SiO_2, dazu CO_2; nur 20 ccm H_2O auf 160 ccm Raum. — Bei 300° 13 St. erhitzt. Neubildungen: 0,7 K-Nephelin, 0,3 Analcim.

6. K. und M. (III, 2; V. 61). 15 K_2O + Na_2O, 18 Al_2O_3, 67 SiO_2 + CO_2; 30 ccm H_2O in 160 ccm. — Auf 360° 24 St. erhitzt, dann erst Na_2CO_3, dazu 36 St. abgekühlt. Neu: 0,7 Na-K-Nephelin, 0,3 Orthoklas, 0,05 Pektolith.

7. K. und M. (III, 3; V. 60a). Dieselbe Zusammensetzung. — Auf 365° 36 St. erhitzt, dann erst die Na_2CO_3-Menge hinzu; 24 St. abgekühlt. Neu: 0,55 K-Na-Nephelin, 0,45 Orthoklas.

8. K. und M. (IV b, 2; V. 53). 19 (K_2O, Na_2O), 16 Al_2O_3, 56 SiO_2, 5 CO_2, 1 SO_4, 1 CaO, + 7 (K Na) Cl. — Auf 100° während 180 Stunden erhitzt. Neu: Zeolith X.

9. (V. 54.) Dasselbe. — Auf 180° 36 St. Neu: 0,08 Zeolith X, 0,2 Mikrolithen.

10. K. und M. (IV b, 4; V. 55). Dasselbe. — Auf 360° 36 St. erhitzt, 24 St. abgekühlt. Neu: 0,6 K-Na-Nephelin, 0.15 Leucit, 0,15 Pektolith, 0,15 Orthoklas, 0,01 Calcit.

11. K. und M. (IV b, 5; V. 51). Dieselbe Zusammensetzung. — Auf 430° 72 St. erhitzt, aber Wasser teilweise entwichen. Neu: 0,75 K-Na-Nephelin, 0,1 Leucit, 0,15 Orthoklas.

12. E. BAUR (l. c. p. 38; V. 74). 14 K_2O, 12 Al_2O_3, 74 SiO_2. 3,2 ccm H_2O in 20 ccm. — Auf 450° während 16 St. Neubildung: Kalifeldspat, Opal.

Der Einfluß der Temperatur ist am größten. Nacheinander erscheinen bei steigender Temperatur: Zeolithe, Leucit, Nephelin, Pektolith, Kalifeldspat. Bei 470° bleiben nur Orthoklas und Kalinephelin. Von den Ausgangsmaterialien, und zwar von ihrer Zerteilung hängt es ab, welches der beiden Mineralien vorherrscht. Wird SiO_2 als lösliches Kalisilikat eingeführt wie bei M. und K., so war oberhalb 360° stets Kalifeldspat vorhanden. Kleine Mengen der Zusätze von Na_2O, CaO sowie von Säureionen ändern die Kristallisationen des K—Al—Si-Systems nicht stark (vgl. 4 und 11).

Eine zweite Reihe ist folgende:

1. K. und M. (I, 1; V. 60). 26 K_2O, 5 Al_2O_3, 69 SiO_2. 30 ccm H_2O in 160 ccm. — Bei 330° 24 St. erhitzt; 12 St. mit Dampf von 330° in Berührung; 48 St. abgekühlt. Neu: 0,5 Leucit, 0,5 Kalinephelin; Rest gelöst.

2. M. SCHLAEPFER und P. NIGGLI (p. 58; V. 7). Materialien von MERCK. 20 K_2O, 12 Al_2O_3, 68 SiO_2. 7 ccm H_2O in 20 ccm. — 24—48 St. bei 470° erhitzt. Neu: Kalinephelin und amorphe Substanzen (vgl. p. 92).

3. SCHLAEPFER und NIGGLI (p. 60; V. 83). Selbst hergestelltes Material. 20 K_2O, 10 Al_2O_3, 70 SiO_2. Erhitzung wie oben. Neu: „Orthoklas".

4. K. und M. (IVa, 1; V. 68). 29 $K_2O + Na_2O$, 4,5 Al_2O_3, 66,5 SiO_2, 1 CaO, 4,5 CO_2, 7,5 Cl. 30 ccm H_2O in 160 ccm. — Bei 340° 12 St. erhitzt. 72 St. mit Dampf von 260° in Berührung. Neu: 0,6 Na-Nephelin, 0,2 Leucit, 0,1 Zeolith Y. 0,1 Colloid.

5. K. und M. (IVa, 2; V. 67). Dasselbe. — Bei 340° 12 St. erhitzt, rasch filtriert. 3 Tage von 240° auf 20°, also Bodenkörper im Dampf, abgekühlt. Neu: 0,2 Na-Nephelin, 0.15 Zeolith Y, 0,15 „Pyrophyllit", 0,5 Colloid.

Der Temperatureinfluß ist auch hier deutlich, die Reihenfolge dieselbe wie früher: Leucit, Kalinephelin und Orthoklas. Kurze Erhitzung gibt Mineralien wie Zeolith Y und Pyrophyllit, die bei Einwirkung des Wasserdampfes von 340° während 72 St. verschwinden oder seltener werden. Der Zusatz von Na_2O und CaO läßt bei 340° einen Zeolith erscheinen, der im reinen Kalisystem unter ähnlichen Bedingungen nicht existiert.

Eine dritte Reihe ist:

1. K. und M. (II, 1; V. 1). 81 SiO_2, 14,5 K_2O, 4,5 Al_2O_3. 40 ccm H_2O + 5 g CO_2 in 160 ccm. — Bei 310° etwa 3 St., rasch abgekühlt. Neu: 0,6 Kalizeolith A, 0,3 Kieselsäuregel (Opal?), 0,05 Leucit.

2. K. und M. (II, 3; V. 2). Dasselbe. — 24 St. bei 310° 48 St. gleichmäßig abgekühlt. Neu: 0,5 Quarz, 0,45 Colloid, 0,05 Leucit.

3. (II, 4; V. 3.) Dasselbe. — Auf 420° 24 St. erhitzt, 48 St. abgekühlt. Neu: 0,2 Leucit, 0,15 Kalifeldspat, 0,05 Quarz, 0,3 Glimmerzeolith, 0,30 Mikrolithe von ?.

4. M. Schlaepfer und P. Niggli (V. 82). 80 SiO_2, 10 K_2O, 10 Al_2O_3. Selbst hergestellte Ausgangsmaterialien. 2 H_2O auf 20 ccm Volumen. 24—48 St. bei 470° erhitzt. Neu: Quarz, Orthoklas.

5. (V. 111.) Materialien und Erhitzung dasselbe wie oben. Mit 5 H_2O auf 20 ccm. Neu: Quarz, Orthoklas.

6. E. Baur (V. 12). 70 SiO_2, 13 Al_2O_3, 17 K_2O. — 30 ccm H_2O in 20 ccm. — Auf 450°. Neu: Orthoklas, ferner Hieratit. (Letzterer nur als Beimengung nach P. Niggli und freundlicher Mitteilung von Herrn E. Baur.)

7. E. Baur (V. 32). 80 SiO_2, 8 Al_2O_3, 12 K_2O. 1,8 ccm H_2O in 20 ccm. — Auf 450°. Neu: Quarz und als Beimengung wenig Hieratit.

Auch in dieser Reihe erscheinen Zeolithe nur bei niederer Temperatur und sind bei 310° schon nicht mehr haltbar. Das Temperaturintervall für Leucit liegt höher. Über 360° beginnt Orthoklas[1]. Quarz mit und ohne CO_2-Zusatz ist jedenfalls von 310° ab bis 470° ein haltbares Mineral, wenn SiO_2 gegen Al_2O_3 stark vorwiegt.

[1] Ob Orthoklas oder Mikroklin vorliegt, ließ sich nicht entscheiden (vgl. p. 428).

V. Existenzbereiche der synthetischen Mineralien.

Kalifeldspat: Die untere Temperaturgrenze bei den Konzentrationen und Drucken der untersuchten Systeme liegt sicher über 340° und ist nahe gleich 360° (vgl. IV b, 4 und 5; I, 3 und 4; II, 4; III, 2 und 3; IV a, 2; V, 1). Man kann im Anschluß an die Darlegungen von P. Niggli auch daran denken, daß die Dichte des Wassers die Existenz oder Stabilität des Kalifeldspat stark beeinflußt oder die Temperaturgrenze verschiebt, da über 360° insbesondere bei kleinen Füllungen die Dichte sehr viel geringer als unter 360° ist. Aus III, 2: bei 360° kamen 33 ccm H_2O auf 160 ccm Raum, also war d = 0,2. Aus IV a, 1 und 2: bei 340°, wo d etwa = 0,4—0,5 [1], läßt sich diese Alternative soweit einengen, daß man entweder hauptsächlich 20° Temperaturdifferenz oder vor allem einen Dichtenunterschied des H_2O von 0,2—0,3 als Ursachen der Begrenzung des Existenzfeldes annehmen oder vielleicht beide als gleichwertige Faktoren berücksichtigen muß. Aus den Versuchen von E. Baur (l. c. p. 131) könnte ein Einfluß der Wasserkonzentration bei 450° gefolgert werden. Kalifeldspat in deutlichen Kristallen scheint dort bei höherer Konzentration oder Dichte des H_2O und einer Versuchsdauer von 24 St. [2] gefehlt zu haben. Der Faujasit war wahrscheinlich Hieratit und als solcher Beimengung. Doch waren vielleicht auch Orthoklasmikrolithen vorhanden wie bei unserem Versuch IV b, 4. Sonst zeigen die hydrothermalen Synthesen keine obere Temperaturgrenze. Ch. Friedel und A. Sarasin erhielten „Orthoklas" noch bei 500°. In der Natur und bei den Schmelzflußsynthesen (vgl. C. Doelter im Handbuch der Mineralchemie. II. p. 552. 1915) ist bei 800° sicher noch Kalifeldspat existenzfähig, und Gegenwart von H_2O scheint ebensowenig wie CO_2 nötig zu sein. Das Existenzfeld als Funktion

[1] Messungen über die Dichte der flüssigen H_2O bei 340° sind uns nicht bekannt. Die kritische Temperatur wird zwischen 360 und 375° angegeben. Infolge des relativ großen Volumen der Röhre bei unseren Versuchen mußte etwa bei 350° (± 10°) alles H_2O verdampft sein.

[2] Das Verhältnis der Wassermenge zu der Menge der festen Stoffe war nicht größer als bei unseren Versuchen; nur das Gesamtvolumen beider war größer, der leere Raum kleiner, falls die Röhren bis zur Höchsttemperatur dicht gehalten haben.

der chemischen Komponenten ist von E. Baur (C. Doelter's Handbuch. II. p. 561) und von P. Niggli und M. Schlaepfer (Zeitschr. f. anorg. Chem. 87. p. 59. 1914) angegeben. Auch nach unseren Versuchen bei tieferen Temperaturen sind die chemischen Grenzen sehr weit gesteckt. Man kann sagen, daß $SiO_2 \geqq 0{,}6 \, (K_2O + Al_2O_3)$ in Molprozenten sein muß, damit innerhalb der bisher angewandten Versuchszeiten Kalifeldspat entsteht. Dann aber genügen wenigstens nach unseren Versuchen, z. B. II, 4, geringe Mengen von Al_2O_3 (z. B. $\frac{1}{20}$ von SiO_2 in Molprozenten) zur Bildung der entsprechenden kleinen Menge Orthoklas. Das Auftreten von Kalifeldspat im Filterrohr beweist zwar nicht seine Stabilität, worauf Niggli aufmerksam machte (Zeitschr. f. anorg. Chem. 84. p. 37. 1913), spricht aber dafür, da Mineralien, wie Leucit, Kalinephelin, die bei unseren Versuchsbedingungen höchstwahrscheinlich instabil sind, auch als Filterprodukt fehlen. Kalifeldspat im Bodenkörper ist ziemlich unabhängig von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials. E. Baur und P. Niggli wandten fein verteilte SiO_2 an und festes Kalialuminat oder festes $Al(OH)_3$. Wir hatten Kaliwasserglas, und dazu entweder Al_2O_3 als Paste von $Al(OH)_3$ oder gelöstes Kalialuminat, oder SiO_2 und Al_2O_3 in groben Stücken von Labrador enthalten (I, 3, 4 und III, 2, 3 und V, 1). Daß Kohlensäure den Kalifeldspat als Bodenprodukt beeinflußt, ist, wenn man die Gesamtheit der Versuche überblickt, unwahrscheinlich. Dagegen hemmt viel CO_2 (II, 4) sein Auftreten als Filterprodukt, geringe Mengen Carbonate begünstigt es (III, 3). Ohne CO_2 im System (I, 3) war Orthoklas im Filterrohr nicht erhältlich[1]. Um sichere Schlüsse zu ziehen, wären aber zahlreichere Versuche nötig gewesen. — Da schon 10^0 Temperaturdifferenz eine deutliche Verschiebung des Mengenverhältnisses von Kalifeldspat zu den anderen Bodenkörpermineralien verursachen und die Temperaturschwankungen bei unseren Versuchen etwa gerade so groß waren, läßt sich die Wirkung der Zeitdauer aus unseren Versuchen nicht sicher feststellen. Doch gewinnt man aus den Resultaten den Eindruck, daß bei längerer Erhitzung auf

[1] Wahrscheinlich wird die Bildung größerer Kristalle ähnlich wie beim Quarz (vgl. p. 431) durch das langsame Verschieben des Gleichgewichts zwischen Alumnokieselsäure und Kohlensäure bedingt.

360—420° Kalifeldspat zu-, Leucit und Kalinephelin an Menge abnehmen. Bezüglich der Stabilität von Orthoklas bei niederer Temperatur ist folgendes zu erwähnen: K. v. Chroustchoff (C. R. **104**. 602. 1887) hat dialysierte 10 % Kieselsäure, dialysierte Tonerde und Kalilauge im Glasrohr von 150 ccm Inhalt (5 mm Wandstärke) im Sandbad mehrere Monate auf 300° erhitzt. H_2O-Konzentration unbekannt. Er fand 0,08 mm lange Quarzkristalle und rautenförmige Lamellen, die mit dem synthetischen Orthoklas von G. Friedel übereinstimmten. Fraglich scheint uns, ob die Temperatur des Sandbades von 300° nicht gelegentlich erheblich überschritten wurde, da damals Temperaturregulierung und -messung nicht so genau wie jetzt möglich waren. Vielleicht war die H_2O-Konzentration sehr gering. Es ist sonst nicht leicht, Glasröhren mit viel H_2O auf 300° zu erhitzen.

O. Mügge [1] hat an Bruchstücken von Karlsbader Zwillingen des Orthoklas in den Äckern westlich von Karlsbad kleine mit (001) des Hauptkristalles spiegelnde Erhöhungen beobachtet. Mügge deutet sie als Neubildungen. Andererseits hat aber Daubrée [2] die Zersetzung von Kalifeldspat durch gewöhnliches Wasser und mehr noch durch kohlensäurehaltiges Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nachgewiesen, und dieses Ergebnis ist für Salzlösungen von E. C. Sullivan [3] bestätigt worden. Vgl. ferner die Beobachtungen von C. Gagel [4] und H. Stremme über die Kaolinisierung von Orthoklas durch eine kohlensäurehaltige Quelle bei niederer Temperatur. Deshalb möchten wir eher annehmen, daß diese von Mügge beobachteten Neubildungen noch in der pneumatolytischen Endphase der Graniteruption, nachdem der Orthoklas durch Bewegungen des Gesteins zertrümmert worden war, entstanden sind. Orthoklas gehört nach unseren synthetischen Versuchen und nach

[1] O. Mügge, Centralbl. f. Min. etc. 1917. p. 121. Herr Mügge hatte auch die Freundlichkeit, dem einen von uns die Neubildungen zu zeigen.

[2] A. Daubrée, Synthetische Studien zur Experimentalgeologie, übersetzt von A. Gurlt. Braunschweig 1880. p. 207 ff.

[3] E. C. Sullivan, U. S. Geol. Surv. Bull. 312. Interaction etc. Washington 1907. p. 40 ff.

[4] C. Gagel und H. Stremme, Centralbl. f. Min. etc. 1909. p. 431.

den Beobachtungen an den Kluftmineralien der Alpen und den pegmatitischen Drusen zu den ersten also bei der höchsten Temperatur aus wässeriger Lösung entstehenden Mineralbildungen. Aus obigen Gründen ist es unwahrscheinlich, daß er bei ganz tiefer Temperatur wieder ein Stabilitätsgebiet besitzt. Seine untere Existenz- oder Stabilitätsgrenze dürfte bei etwa 340° (± 20°) liegen.

E. Mäkinen[1] hat wahrscheinlich gemacht, daß bei hoher Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes eine Mischungsreihe von monoklinem K-Na-Feldspat existiert, die von 100 bis zu etwa 30 % Kalifeldspat reicht, während die triklinen Mischungskristalle mit Albitgitterstruktur bis schätzungsweise 5 % Kalifeldspat aufnehmen können. Mit sinkender Temperatur tritt eine Entmischung ein, derart, daß bei hydatogener Entstehung fast nur reiner Kali- oder Natronfeldspat erhalten wird. Dem scheint entgegenzustehen, daß wir früher einmal einen Kalinatronanorthoklas bei 360° erhielten. Doch entsprechen diese synthetischen Kristalle sehr wahrscheinlich einem instabilen Zustand; denn bei dem Versuch war keine Kohlensäure zugegen. Der Anorthoklas trat im Bodenkörper auf und neben ihm und Quarz erhielten wir die sicher instabilen Produkte, Tridymit und Opal. Bei unseren jetzigen Versuchen haben wir, obgleich mehrfach Natron neben Kali in der Lösung reichlich zugegen war, nur reinen Kalifeldspat erhalten, wie aus der Auslöschungsschiefe hervorgeht. Das bestätigt also die Folgerungen von E. Mäkinen. Die andere Frage, die E. Mäkinen erörtert, ob bei tiefer Temperatur Orthoklas oder Mikroklin stabil sind, konnten wir durch unsere Versuche nicht entscheiden. Alle etwas größeren Kalifeldspate sind Durchdringungszwillinge nach dem Karlsbader Gesetze, dünn und flach nach (010). Auf dieser Fläche ist aber ein Unterschied zwischen Mikroklin und Orthoklas nicht wahrnehmbar und die Dicke ist zu gering, um den Austritt einer optischen Achse zu ermitteln. In einer anderen Richtung als ⊥ (010) gäbe die Methode von Fedorow theoretisch die Möglichkeit einer Unterscheidung, ist aber hier wegen der Kleinheit der Kristalle nicht durchführbar und würde auch,

[1] E. Mäkinen, Geol. Fören. Stockholm. **39**. p. 121. 1917.

da die Zwillinge sich durchdringen, nur unsichere Ergebnisse bringen [1].

Natron und Kalinephelin erhielten wir noch bei 330° (I, 1 und V, 3) als untere Grenze. Bei 440° (I, 3), bei 450° (E. Baur), bei 470° (M. Schlaepfer und P. Niggli) und bei etwa 500° (Ch. und G. Friedel) wurde in wässeriger Lösung Nephelin beobachtet. Also ist eine obere Grenze bis jetzt nicht anzugeben. In der Natur war Nephelin in den Eläolithsyeniten sicher bei viel höheren Temperaturen existenzfähig und dort vielleicht erst stabil. Die chemische Begrenzung des Existenzgebietes ist nach den Versuchen von E. Baur und von P. Niggli bei 450—470° etwa: $SiO_2 \leqq Al_2O_3 + K_2O$ (in Molprozenten) und $K_2O \geqq 0,3\ Al_2O_3$. Sowie relativ viel K_2O und Al_2O_3 zugegen sind, entsteht Kalinephelin, an Menge etwa dem SiO_2-Gehalt entsprechend. Bei Gegenwart freier CO_2 ist Kalinephelin nicht existenzfähig (II, 1, 2, 3); er ist auch bei Zimmertemperatur durch verdünnte Säuren sehr leicht zersetzlich.

Der weite Spielraum im Mengenverhältnis der chemischen Komponenten bedingt, daß die Wahl der Ausgangsmaterialien sich kaum bemerklich macht (vgl. P. Niggli, l. c. p. 58 und 60 und unsere Versuche I, 1 und V, 3). Als Filterprodukt fehlt Nephelin; das macht seine Stabilität zwischen 380° und 440° wenig wahrscheinlich. In der Natur kommt Nephelin als Mineral der alpinen Klüfte und der Drusen von Tiefengesteinen nicht vor, ist auch nur ganz selten in den Drusen der Ergußgesteine zu finden. Diese letzteren führen da auch vielfach instabile Mineralien Tridymit, Cristobalit. Die Seltenheit des Nephelin auch in den Drusen der Ergußgesteine ist wohl durch den fast stets vorhandenen SiO_2-Überschuß bedingt, während Nephelin fordert: $SiO_2 \leqq 2\,K_2O + Al_2O_3$. In den sowohl K- wie Na-haltigen Lösungen unserer Synthesen überwiegt Na-Nephelin, wie durch Messung des Brechungsindex fest-

[1] Die Beugungsbilder der Röntgenstrahlen nach F. Rinne zeigen eine spezifische Verschiedenheit der Struktur des Sanidin von Albit und Adular hydatogener Entstehung. Orthoklas und Mikroklin sind, soviel mir bekannt, noch nicht miteinander verglichen worden. Vielfache Zwillingsbildung kann auch für die kurzwelligen Strahlen höhere Symmetrie vortäuschen, jedenfalls die Deutung sehr erschweren.

gestellt werden konnte. Das Kali findet sich dort im Leucit oder Orthoklas. Nephelinhydrat war nicht sicher festzustellen. Die Konzentration der Lösungen, aus denen Nephelin sich abschied, war bei E. Baur etwa 1,5—2,5 g Metalloxyde auf 1,6—6,0 ccm H_2O, bei P. Niggli 1,4—2,5 g auf 3—7 ccm, bei uns 3,5—10 g auf 30 ccm, also etwa von 1—$\frac{1}{10}$ wechselnd. Auch wechselnde Dichte des Wassers ändert nichts (vgl. E. Baur, l. c. p. 131).

Leucit kristallisiert in wässeriger Lösung noch nicht bei 180° (IVb, 3), aber schon bei 260° (V, 3). Über 360° nimmt seine Menge in allen Bodenkörpern sehr ab, er ist bei 430—440° in unseren Versuchen noch spurenweise vorhanden, konnte aber von E. Baur bei 450°, von P. Niggli bei 470° nicht mehr erhalten werden. Vielleicht spielt auch die verschiedene Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien mit. Bei der Darstellung durch Ch. und G. Friedel ist unsicher, ob die Temperatur näher an 400° als an 500° lag. Bei hohen Temperaturen über 700° ist Leucit sicher existenzfähig (Synthese von St. Meunier und Vorkommen in den Ergußgesteinen); dort ist er wahrscheinlich stabil. Als Filterrohrprodukt fehlte Leucit; er ist wie Tridymit bei den tieferen Temperaturen instabil, hat ein Existenzgebiet etwa zwischen 260° und 450°. Freie Kohlensäure drückte die Leucitmenge stark herab, bei tiefer Temperatur (hoher Konzentration in der Lösung) mehr als bei hoher (niedrigere Konzentration) (vgl. Versuchsreihe I und II). Die chemische Zusammensetzung des Systems ist für die Leucitbildung unter 360° weniger bestimmend, da z. B. bei $K_{19}Al_2Si_{15}$, ebenso wie bei $K_{11}Al_2Si_{15}$, bei $K_{2,6}$, $Al_{0,77}$, $Si_{7,4}$ und $K_{1,3}$, $Al_2Si_{3,7}$ und $K_1Al_2Si_{2,1}$ der Leucit auftrat. Bei der Zersetzung des Labradorit entstand kein Leucit, weil er wohl nur in übersättigter Lösung rasch auskristallisiert. Der künstliche Leucit hat den Brechungsindex des natürlichen Kalileucit. Ein Na-Leucit ist, worauf auch die Versuche von J. Lemberg (Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 28. p. 519. 1876) hinweisen, nicht existenzfähig. Nach unseren Versuchen ist aber auch wenig wahrscheinlich, daß schon bei 180° bis 195° aus Analcim mit K_2CO_3-Lösung das Mineral Leucit entstehen könnte.

Die Kristallisation von Quarz wird stärker durch die chemische Zusammensetzung, als durch die Temperatur be-

stimmt. G. SPEZIA[1] erhielt Wachstum von Quarzkristallen in einer mit SiO_2 übersättigten Lösung von Na_2SiO_3, die von 330° auf 170° räumlicher Temperaturdifferenz abgekühlt wurde. G. SPEZIA fand, daß bei 290—310° eine Lösung von $Na_2Si_2O_5$ Quarz weder ausschied noch löste und konnte bei geringer Variation des Verhältnis von $Na_2O : SiO_2$ die Lösung bezw. die Ausscheidung von Quarz feststellen. P. QUENSEL[2] erhielt in Gegenwart von Eisenoxyd noch bei 90° Quarz. M. BEAUGEY[3] stellte fest, daß Quarz in der Therme von Cauterets noch bei 47—50° ausgeschieden wird aus einer Lösung, die Na_2O, SiO_2, Al_2O_3 nebst verhältnismäßig viel Chloriden und Sulfaten von Na und Ca enthält. In den Absätzen des Mineralwassers von Rohitsch-Sauerbrunn in Steiermark kommt Quarz in Kristallen bis zu 0,5 cm Länge vor. Die Quellen enthalten heute viel Kohlensäure und haben nur 10°. LEITMEIER[4] hält für wahrscheinlich, daß die gleichen Bedingungen wie jetzt beim Absatz des Quarzes bestanden. Also reicht das Existenzgebiet des Quarzes bis zu gewöhnlicher Temperatur hinab. Andererseits ist aber beachtenswert, daß in allen Drusen von Tiefen- und Ergußgesteinen und in den alpinen Klüften der Quarz stets älter als die Zeolithe ist. Die Versuche von E. BAUR[5], von P. NIGGLI[6] und unsere zeigen ferner, daß im System Alkali, Al_2O_3, SiO_2 Quarz nur entsteht, wenn ein starker Überschuß von SiO_2, etwa $SiO_2 \geq 4$ mal $(Al_2O_3 + K_2O)$ in Molprozenten zugegen ist. Man kommt also zum Ergebnis, daß bei tieferer Temperatur Quarz zwar aus Alkalisilikatlösung auskristallisieren kann, aber aus Aluminiumsilikatlösungen nur dann, wenn SiO_2 gegen Al_2O_3 überwiegt oder wenn viel Säureionen zugegen sind. Diese Anschauung wird bestätigt durch die Beobachtungen von DAUBRÉE[7].

[1] G. SPEZIA, Atti Acad. Torino. **35**. p. 750. 1899—1900; **41**. p. 132. 1905—1906.

[2] P. QUENSEL, vgl. C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie. VI. p. 154. 1912.

[3] M. BEAUGEY, C. R. **110**. p. 300. 1890.

[4] H. LEITMEIER, Zeitschr. f. Krist. **47**. p. 104. 1909.

[5] E. BAUR, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**. p. 567. 1902.

[6] M. SCHLAEPFER und P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Chem. **87**. p. 52. 1914.

[7] DAUBRÉE, Bull. soc. geol. France. (2.) **16**. p. 562. 1852.

DAUBRÉE fand neugebildete Zeolithe in römischem Mauerwerk in den Trümmern von Ziegeln, die mit einem Kalkzement und Kies zu einem Gewölbe verkittet worden waren, in welches die Römer die Thermalquellen von Plombières und von Bourbonne les bains gefaßt hatten. Die Neubildungen sind in Plombières, wo die Quellentemperatur heute noch 70° beträgt, und die jedenfalls, da der Zement an der Oberfläche liegt, nie höher als 100° gewesen sein kann: Opal, Hyalit, Aragonit, Calcit, Fluorit, und die Zeolithe: Apophyllit, Chabasit, Harmotom, Gismondin, Skolezit. Im Mauerwerk von Bourbonne bei etwa 60—70° findet man Chabasit, Harmotom, Calcit, Aragonit, ferner auf römischem Eisen: Pyrit, auf römischer Bronze: Kupfererze, auf Blei u. a. Galenit. Damit ist sichergestellt, daß die Zeolithe in der Natur noch bei 60° gebildet werden können. Beachtenswert ist das Fehlen von Quarz in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten. Die gleichzeitige Bildung von Calcit und Aragonit bei diesen Absätzen stimmt überein mit den Beobachtungen von H. LEITMEIER[1] bei Rohitsch-Sauerbrunn. Also folgen auch Thermalabsätze meist nicht der Phasenregel. Quarz und Zeolithe werden nur deswegen nicht zusammen ausgeschieden, weil ihre Existenzgebiete sich gegenseitig ausschließen.

CH. FRIEDEL und E. SARASIN[2] fanden Quarz in einem Gemisch von KOH und $Al(OH)_3$ mit großem Überschuß von gelatinöser SiO_2, das sie unterhalb Dunkelrotglut (600° ?) erhitzt hatten.

Bei den üblichen Versuchsdauern bis 72 St. scheidet sich bei tieferer Temperatur ein Teil von SiO_2 amorph als „Opal" ab. Ist aber etwas freie CO_2 zugegen, so drängt diese unter 360° die Kalialuminiumsilikate zurück; die Lösung von K_2O, SiO_2, CO_2 ist, nach Ausscheidung überschüssiger SiO_2 als Quarz, im Bodenkörper haltbar. Erst bei weiterer Abkühlung kristallisiert (z. B. II; 4 im Filterrohr) Quarz aus. Der Al_2O_3-Überschuß fällt bei Gegenwart von CO_2 unter 360° als Colloid aus.

Tridymit, den E. BAUR, die Verf. und P. NIGGLI aus wässeriger Lösung erhalten hatten, fehlte bei unseren jetzigen

[1] H. LEITMEIER, Zeitschr. f. Krist. **47**. p. 104. 1909.

[2] CH. FRIEDEL u. E. SARASIN, Bull. soc. min. 2. p. 113 u. 158. 1879; 3. p. 25. 1880.

Versuchen völlig. Bei der Gleichgewichtsreaktion $K_2SiO_3 + CO_2 = K_2CO_3 + SiO_2$ scheidet sich der stabile Quarz ab, während Tridymit bei der Erhitzung von Systemen, die sehr viel SiO_2 und keine CO_2 enthalten, ausfällt. Geringe Mengen von Alkalicarbonaten hemmen, wie unsere Versuche zeigen, die Bildung des instabilen Minerals. Das Vorkommen von Tridymit in den Drusen der Ergußgesteine[1] deutet wie das obenerwähnte von Kalinephelin auf Fehlen oder sehr kleine Konzentration von CO_3. — Die Stabilität der Modifikationen von SiO_2 hat neuerdings eingehend Cl. N. Fenner[2] studiert, wobei für das Auftreten instabiler Phasen die Regel von Ostwald bestätigt wurde in Übereinstimmung mit dem von uns früher und hier dargelegten.

P e k t o l i t h. Es gibt vielleicht eine Gruppe p e k t o l i t h - ä h n l i c h e r M i n e r a l i e n (vgl. p. 413) mit wechselndem Wasserstoff-, Wasser-, Aluminium-, Alkali-, Kalk-Gehalt. Diese zwischen Zeolithen und Wollastonit stehende Gruppe erhielten wir bei etwa 330—360°, E. Baur bei 450°; sie wurde noch bei 470° als Aluminiumsilikat von P. Niggli und M. Schlaepfer festgestellt. J. Lemberg[3] fand Na-Ca- und Kalipektolith schon bei 180—190°. Wir erhielten pektolithähnliche Minerale als Filterprodukt mit Zeolith bei Abkühlung unter 340° (IV a, 2) und außerdem bei IV b, 4; dagegen nicht im reinen Kalisystem. Trotz des Vorkommens im Filterrohr könnte man an der Stabilität des Pektolith zweifeln, da er in der Natur selten ist. Der verschiedenartigen Zusammensetzung der Gruppe entsprechend kann man aber keine klare Vorstellung von der chemischen Begrenzung ihres Existenzfeldes gewinnen. Wahrscheinlich ist auch die Konzentration des Wassers, seine Dichte über 360°, maßgebend. Sowie Kalk zugegen, bildet sich, wie E. Baur betont, Pektolith sehr leicht bei 450°, während die in der Natur häufigen Kalktonsilikate ausbleiben. Bei Gegenwart freier CO_2 fehlte Pektolith völlig; das erklärt vielleicht die Seltenheit der Naturvorkommen.

P y r o p h y l l i t wurde von Baur bei 450° und von Schlaepfer und Niggli bei 470° dargestellt, und zwar in

[1] J. Koenigsberger, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. p. 101. 1912.
[2] Cl. N. Fenner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 85. p. 133. 1914.
[3] J. Lemberg, vgl. Niggli und Morey, l. c. p. 398.

alkaliarmen Systemen etwa 0,15 ($Al_2O_3 + SiO_2$) < $K_2O \leq 0,2$ ($SiO_2 + Al_2O_3$) und $Al_2O_3 \geq 0,40$ ($SiO_2 + K_2O$). Wir erhielten einmal bei kurzer Erhitzung auf 340° ein ähnliches, aber nicht damit identisches Mineral, doch bei anderen chemischen Bedingungen. Sonst fehlte Pyrophyllit.

Bei unseren Synthesen blieb bei 430° (IVb, 5) Albit völlig aus. Bei etwas anderen chemischen Bedingungen, aber bei ähnlicher H_2O-Konzentration ($\frac{1}{5}$) erhielt Baur bei 450° Albit. Ch. Friedel und E. Sarasin[1] erhielten über 430° Albit, unter 400° Analcim.

Ebensowenig erhielten wir Oligoklas[2]. Daß der Kalknatronplagioklas bis 440° in Wasser nicht existenzfähig ist, folgt, abgesehen von übereinstimmenden Beobachtungen in der Natur, an Drusen- und Kluftmineralien auch aus unserer Versuchsreihe V, bei denen Labrador zersetzt wurde, ohne daß eine Neubildung von Labrador zu beobachten war. Reiner Natronplagioklas, Albit, ist dagegen ein häufiges Kluft- und Drusenmineral, das wohl bei oder über 430° entstanden sein muß. Über 500° mögen dagegen bei geringer H_2O-Dichte auch die Kalknatronplagioklase stabil sein. Es bleibt kaum eine andere Erklärung für die umgekehrte Zonarfolge nach F. Becke übrig, als daß die Plagioklase in den betreffenden kristallinen Schiefern in verdünnter fluider Phase unter 800° umkristallisierten.

Korund fehlte bei unseren Versuchen, weil keine Systeme mit wenig SiO_2 und viel Al_2O_3 untersucht wurden.

P. Niggli[3] fand Korund nur bei 0—10 Molprozenten SiO_2

---

[1] Vgl. Niggli u. Morey, l. c. p. 396.

[2] F. Becke bemerkt in seiner Diagnose der von E. Baur dargestellten Mineralien (l. c. p. 158), daß für die möglicherweise als Oligoklas zu deutenden Kristalle die Bestimmung aus dem Brechungsexponenten, die auf Albit führt, genauer ist als die aus der Auslöschungsschiefe, die auf Oligoklas deuten würde. Vielleicht ist daher der Oligoklas der Versuche von E. Baur eher als Albit anzusprechen.

[3] Die Ergebnisse von M. Schlaepfer und P. Niggli zeigen den Einfluß des Ausgangsmaterials auf die Bodenkörperprodukte. Mit den Materialien von Merck wurde Korund noch bei etwa 40 SiO_2 und nur 40 Al_2O_3 erhalten, während bei den von den Autoren selbst hergestellten Materialien für Korund etwa 10 SiO_2 und mindestens 70 Al_2O_3 erforderlich waren. Das könnte folgendermaßen erklärt werden: Die Kieselsäure von Merck war grobkörniger als die selbst hergestellte. Das Kaliumaluminat war

und 70—100 Al_2O_3. Zunyit fand P. NIGGLI im Al_2O_3—SiO_2-System, wenn K_2O nicht zugegen war; auch diese Zusammensetzung wurde von uns nicht angewandt.

Andalusit und Muscovit, die E. BAUR darstellte, konnten weder von NIGGLI noch von uns gefunden werden. Man kann annehmen, daß deren Existenztemperatur über 440° liegt und mindestens 30 Molprozent Al_2O_3 und vielleicht geringe Wasserkonzentration (Verdampfung? bei Versuch von BAUR) erfordert.

Die Zeolithe fehlen in den Versuchen von SCHLAEPFER und NIGGLI bei 470°, ebenso nach BAUR bei 450° im Kalisystem und erscheinen nur ausnahmsweise im Natron- und Natronkalksystem. Dagegen erhielten DOELTER und auch J. LEMBERG Zeolithe zwischen 90° und 220°. Diese Ergebnisse wurden durch unsere Versuche bestätigt und ergänzt.

Ein Kalizeolith A tritt nur in geringer Menge auf, wahrscheinlich als Rest einer Auskristallisation bei niederer Temperatur — die Erhitzung bis zur Endtemperatur erforderte etwa 1—2 Stunden bei 330° (I, 1) —, desgleichen im System mit CO_2 (II, 2), als ganz kurz auf 310° erhitzt wurde. Im Natronsystem wurde Analcim bei 300°, nicht bei höheren Temperaturen, erhalten. Natrolith haben wir nicht erhalten. Damit stimmt, daß, wie C. DOELTER[1] sagt, das Existenzgebiet dieser Verbindung beschränkter als das des Analcim ist. Wurde das System von IVa zuerst 12 St. auf 340°, dann aber 72 St. auf 260° erhitzt, so entstand der schön ausgebildete Zeolith Y (dem von BECKE untersuchten Desmin verwandt), der sich auch im Filterrohr fand (IVa, 1 und 2) und wohl stabil ist. Bei Temperaturen über 340° fehlte in kalkarmen Systemen bei unseren Versuchen Zeolith. BAUR erhielt einmal Analcim in Al_2O_3-reicher Mischung bei 450°, C. DOELTER bei 400° (N. und M. p. 412) und A. DE SCHULTEN

gelöst. Das System war daher anfangs SiO_2-arm und unlöslicher Korund fiel gleich aus. Bei der anderen Versuchsreihe dagegen waren, wie bei unseren Versuchen (außer V, 1—4), nur sehr fein verteilte oder gelöste Substanzen von vorneherein zugegen; also kamen die angegebenen Mengen wirklich ins Spiel. Aus demselben Grund gibt die Versuchsreihe 2 von P. NIGGLI Orthoklas, wo die Versuchsreihe 1 mit MERCK's Materialien den SiO_2-ärmeren Kalinephelin auftreten läßt (vgl. p. 422).

[1] C. DOELTER, Min.-petr. Mitt. 25. p. 107. 1906.

bei 180° (Niggli und Morey p. 396). Bei sehr wenig Al_2O_3 fand Baur über 360° ein wohl tonerdefreies Mineral, das nach F. Becke mit den Glimmerzeolithen, wie Gyrolith, verwandt sein könnte. Unsere „Glimmerzeolithe“ stehen ihrem chemischen Verhalten nach den Glimmern näher als den Zeolithen. Sie wurden von uns bei Gegenwart von freier CO_2 bei 360° und 420° (II; 4 und 5) erhalten. Bei niederer Temperatur entstand dagegen auch mit viel freier CO_2 ein normaler Zeolith (II; 2). Über das Na—K—Al—Si-System mit Kalkzusatz gibt unsere Versuchsreihe IVb einige Aufschlüsse: Bei 100° und 180° überwiegen Zeolithe, bei 360° sind sie verschwunden. Die Konzentrationsgrenzen sind für die ganze Zeolithgruppe sehr weit, für den einzelnen Zeolith bestimmter chemischer Zusammensetzung eng. Im kalkreichen System erhielt Baur noch bei 450° einen dem Desmin ähnlichen Zeolith, und wir desgleichen durch Zersetzung von Labradorit bei 330°, 340° und 400°. CaO begünstigt die Entstehung von Zeolithen und wird von ihnen bei geringer Konzentration der Lösung dieser größtenteils entzogen. (Ähnlichkeit mit dem Verhalten der amorphen Permutite.)

Beachtenswert ist, daß die zeolithähnlichen Mineralien unserer Versuche mit Ausnahme des heulanditähnlichen Zeoliths chemisch ganz anders zusammengesetzt sind als die natürlichen. Die Unterschiede sind, wie aus den betreffenden Versuchen zu ersehen, auf die Zusammensetzung der Lösung, von der ausgegangen wurde, zurückzuführen. Die Zeolithgruppe muß chemisch sehr umfassend sein, so daß je nach der Zusammensetzung der Lösung, sowie Alkali, Aluminium, Siliciumoxyde mit Wasser unter 300° zugegen sind, eine dem Mengenverhältnis $SiO_2 : Al_2O_3$ ungefähr entsprechende feste Verbindung auskristallisiert. Dasselbe gilt für K_2O, falls die Konzentration nicht zu hoch ist. Bezüglich der Alkalien ist das für meist amorphe Tonerdesilikate schon durch die zahlreichen Umsetzungsversuche von J. Lemberg und Thugutt festgestellt. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Versuche hat H. Schneiderhöhn (vgl. p. 415) gegeben.

Hat die Lösung die den Naturvorkommen entsprechende Zusammensetzung, so entstehen, wie die Synthesen von L. Wöhler (N. u. M. p. 391. 2), von St. Claire Deville (Niggli u. Morey

p. 392. 7), A. de Schulten (N. u. M. p. 395. 17/20), J. Lemberg (N. u. M. p. 393. 10; p. 401. 40), C. Doelter (p. 403. 43; p. 411. 74), St. Thugutt (p. 407. 56) zeigen, die natürlichen Zeolithe.

Calcit war im Bodenkörper bisweilen zugegen: in Spuren, wenn Calcium nur als Verunreinigung hineingekommen war, in etwas größerer Menge in einigen Versuchen, denen ein wenig CaO (Molprozent) beigefügt war. Da in dem System IV b stets K_2O, CaO, Cl, CO_2 (als Ionen K, Ca, CO_3, Cl) zugegen waren, hätte man erwarten können, daß alles $CaCO_3$ ausgefällt wurde. Indessen wurde nur ein kleiner Teil, bisweilen auch gar kein CaO (IV b, 2 u. 3; III, 2; V, 1 u. 3) ausgefällt. Im Filterrohr fand sich nie Calciumcarbonat. $CaCO_3$ war also unter diesen Bedingungen bis 420° nicht vorhanden, wohl deshalb, weil das CaO bei unseren Versuchen ganz oder teilweise von den Mineralien der Na-Al-Silikate, wie den Zeolithen, ferner von Pektolith, Nephelin? aufgenommen wurde. Demnach könnte in der Natur Calciumcarbonat in den Drusen nur aus dem Al_2O_3-freien System $CaCl$ (bezw. CaF_2) + $CaCO_3$ gemäß der Synthese von Ch. Friedel und E. Sarasin (Bull. soc. min. franç. 8. p. 304. 1885) oder vielleicht ohne Cl oder F bei ganz großem CO_2-Überschuß kristallisieren oder wenn in der Lösung ein großer Überschuß von CaO vorhanden ist, so daß die Alumnosilikate als Zeolithe vorher mit Kalk abgesättigt werden können. Dasselbe Ergebnis hatten wir schon früher erhalten und erörtert (l. c. p. 353). Es ist für die Deutung der Naturvorkommen wesentlich.

Ausgefällte Colloide, Gele, waren bei unseren Versuchen ohne freie CO_2 nur als Rest der Ausgangsmaterialien bei kurzer Erhitzung (II, 2; IV, 1 u. 2) bis 12 Stunden zu finden. E. Baur spricht von einem amorphen Rest; auch P. Niggli erhielt bei allen Versuchen mehr oder weniger erhebliche Beimengungen amorpher Stoffe nach 1—2 Tagen Erhitzung auf 470°. Danach scheint die geringe Dichte des H_2O der Versuche dieser Autoren bei den höheren Temperaturen die Gelbildung zu begünstigen oder längere Dauer für die Kristallisation zu fordern, da die einmal deshydratisierten Gele nur schwer angreifbar und umsetzbar sind. — Viel freie CO_2 fällt auch bei hoher Wasserkonzentration und längerer Er-

hitzung schwer lösliches SiO_2-Gel (II; 3) vielleicht gleich zu Beginn der Erhitzung.

Mikrolithe, deren Größe 0,0005 mm oder darunter ist, oder Globulite aus Einzelkristallen dieser Größe entziehen sich einer genauen Bestimmung; sie waren selten (III, 4; IVb, 2; II, 3).

VI. Physikalisch-chemische Folgerungen.

Gleichgewichte in dem Sinn, wie sie J. H. VAN'T HOFF und seine Schule bei dem Studium der ozeanischen Salzablagerungen fanden, wie sie A. L. DAY, E. T. ALLEN, F. E. WRIGHT und die Mitarbeiter des Geophysikalischen Laboratoriums der Carnegie Institution, ferner C. DOELTER und seine Schüler, J. H. L. VOGT u. a. bei schmelzflüssigen Silikatsystemen nachgewiesen haben, sind in hydrothermalen Silikatsystemen unter 450° nicht vorhanden. Ebensowenig wie bei den Naturvorkommen in Drusen und Klüften war bei unseren Versuchen ein Anzeichen zu finden, daß auskristallisierter Orthoklas bei sinkender Temperatur der Lösung[1] sich in die bei tieferer Temperatur entstehenden Mineralien, z. B. die Zeolithe, bei den künstlichen Synthesen auch Leucit und Nephelin, umwandelt. Wir müssen also schließen, daß die Zeiträume bei unseren Versuchen und häufig auch in der Natur zu kurz sind, um Einstellung eines stabilen Gleichgewichts bei den Temperaturen unter 360° zu ermöglichen, oder daß eine solche überhaupt nicht stattfindet. Wir können auch noch die Phasenregel, die E. BAUR zuerst 1903 auf Silikatmineralien anwandte, als Kriterium für Stabilität oder Instabilität heranziehen. Im einfachsten Fall hatten wir 4 Komponenten[2]:

---

[1] Bei der Abkühlung war der Bodenkörper bei den Versuchen I. 1, 3; II. 1, 3, 4; III. 3, 4; IV a. 1, 2; IV b. 4; V. 1, 2, 3, 4 mit Wasser in Berührung; dagegen nicht bei I. 2; II. 2. 5; III. 1, 2; IV b. 5. Es ergab sich kein Unterschied.

[2] Hierbei muß der von P. NIGGLI ausgesprochene Vorbehalt (Zeitschr. f. anorg. Chem. 98. p. 325. 1916) gemacht werden. Doch gibt das nur eine Einschränkung der Möglichkeiten und Phasen. Die Tatsache, daß die kristallisierten Kalium-Aluminium-Silicium-Sauerstoffverbindungen nur aus den Oxyden aufgebaut werden können, bleibt bestehen. Doch ist nicht jede Oxydkombination möglich.

K_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O; $C = 4$. Als ein Freiheitsgrad gilt jedenfalls die Temperatur T; sie bestimmt unter 360° nahezu allein den Druck[1] und die Konzentration des Wasserdampfs in eindeutiger Weise. Eine Phase bildet die Lösung, deren Sättigung mit T veränderlich; eine zweite Phase ist der Dampf. Durch die Menge K_2O in der Lösung sind die Konzentrationen von SiO_2 und Al_2O_3, deren reine Löslichkeit verschwindend klein ist, bestimmt. Der Bodenkörper konnte K_2O aufnehmen und abgeben. Die Alkalinität der Lösung wurde je nach der K_2O-Menge in zwei Versuchen verschieden gefunden; also ist das Konzentrationsverhältnis $K_2O : H_2O$ ein weiterer Freiheitsgrad. Demnach gibt $P + F = C + 2$ den Wert $P = 4$, wovon 2 feste Phasen oder Bodenkörper. Über der kritischen Temperatur ist die Zahl der Phasen um 1 geringer, andererseits besteht ein Freiheitsgrad, Konzentration des Wassers, mehr; daher bleibt die Zahl der festen Bodenkörper unverändert. — Zu den festen Phasen zählen keinenfalls die amorphen Substanzen; sie sind nur Reste teilweise entwässerter Ausgangsprodukte. Im Bodenrohr hatten wir aber häufig drei kristallisierte Substanzen bei einer Temperatur und beobachteten dasselbe bei verschiedenen Temperaturen (System I, 1, 2, 3, 4). Also ist da die Phasenregel ungültig und daher kein stabiles Gleichgewicht vorhanden. Sowie andere Substanzen, wenn auch in geringen Beimengungen hinzukamen, wie CO_2 und Na_2O, ist theoretisch eine größere Zahl fester kristallisierter Phasen möglich. Die Versuche zeigten aber, daß bei Gegenwart freier oder gebundener CO_2 die Zahl der auskristallisierten Komponenten nicht zunahm. Das deutet auf Vorgänge in Richtung der Stabilität. Im Filterrohr, also bei sinkender Temperatur, wurden nur in CO_2-Systemen Mineralien ausgeschieden und in so geringer Zahl, daß sich kein Widerspruch zur Phasenregel ergibt. Die Kohlensäure ist ein „agent minéralisateur", in dem Sinn, daß sie auch in kleineren Mengen durch Zwischenreaktionen in der Lösung die Einstellung des stabilen Gleichgewichts erleichtert, wie wir das schon früher betont

[1] Daß übrigens der Druck allein, soweit er keine merkliche Konzentrationsänderung bedingt, für die hydrothermalen Silikatsynthesen wohl meist bedeutungslos ist, hat G. Spezia experimentell nachgewiesen (Atti R. Acc. Torino. 40. p. 254. 1905).

hatten[1]. Daß Leucit und Nephelin als Filterrohrprodukte fehlen, weist auf ihre Instabilität. Orthoklas über 360°, Quarz und ein Zeolith unterhalb 360° kommen im Filterrohr vor, sind daher wohl stabil. Damit stimmt, daß diese drei Mineralien die höchste und stark wechselnde Korngröße im Bodenkörper besitzen.

In der Natur kommt Nephelin in wasserhaltigen Pegmatiten vor, Leucit fehlt. Im Bodenkörper variiert die Korngröße von Nephelin ein wenig, was auf eine geringe metastabile Löslichkeit hinweisen könnte; weniger ist das bei Leucit der Fall, der auch, nach diesem Kriterium zu urteilen, instabil ist. Die Grenztemperatur für Orthoklas, etwa 340° bei der betreffenden H_2O-Konzentration, darf man nicht ohne weiteres als Umwandlungs- oder Zersetzungstemperatur bezeichnen; denn eine Umwandlung selbst ist bisher nicht gelungen. Wir können nur sagen, Orthoklas ist aus den vorher erwähnten Gründen bei unseren Versuchsbedingungen über 340° höchstwahrscheinlich stabil; unter 340° treten andere Mineralien leichter auf.

Daß Silicium bei niederen Temperaturen instabile Verbindungen (Leucit usw.) gibt, entspricht der von VAN'T HOFF gefundenen Regel, wonach die rasche Einstellung der Gleichgewichte mit der Wertigkeit der Verbindungen abnimmt; daher die Reihenfolge: Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Bor. Mit Hinblick auf den Unterschied zwischen Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkon kann dieser Satz dahin ergänzt werden, daß Gleichgewichte um so rascher sich einstellen, je höher in einer Vertikalreihe des periodischen Systems das Atomgewicht ist, je mehr der metallische Charakter zunimmt.

Eine Löslichkeit von Silikaten über dem kritischen Punkt in der fluiden Phase[2] wurde nur einmal bei

---

[1] Manche Forscher, wie z. B. E. S. BASTIN (U. S. Geol. Surv. **445**. p. 32. 1911), nennen Mineralisatoren alle Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht, die Schmelzpunkt und Zähigkeit des Magma herabsetzen. Wir möchten für diese den Namen „Fluidatoren" vorschlagen.

[2] Vgl. P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Chem. 75. p. 161 und 77. p. 321. 1912; ferner dies. Jahrb. 1914. II. p. 69.

Gegenwart freier CO_2 festgestellt. Die Filtration bei 420° (II, 4) gab nach Abkühlung etwa 80 mg, hauptsächlich Quarz im Filterrohr, und ein anderer Versuch bei 365° mit gebundener CO_2 (III, 3) 2 mg Orthoklas. Daß hierbei im Bodenkörper, der oben lag, sich Wasser kondensierte, lösend wirkte und in den Filterraum herabtropfte, ist ausgeschlossen, da die Tropfen erst auf das wärmere Platinsieb fallen und dort verdampfen mußten. Es ist ferner unwahrscheinlich, weil (I, 3) mit Filtration bei 440°, wobei keine freie oder gebundene CO_2 im System war, nichts gefunden wurde[1]. Die Löslichkeit in der fluiden Phase muß, abgesehen von der Temperatur, sehr stark von der Dichte, also der Menge des H_2O abhängen; die kritische Dichte ist nach Goldhammer = 0,335. Die Dichte der H_2O über 360° kann je nach dem Druck größer oder kleiner sein. Wir haben meist mit 30—32 ccm H_2O bei 20° in einem Volumen von etwa 155 ccm gearbeitet, hatten also, von etwa 355° aufwärts, etwa d = 0,2. Der Druckeinfluß läßt sich zwar in diesen Fällen vom Dichte- oder (Konzentrations)-einfluß nicht trennen; aber die Versuche von G. Spezia bei Temperaturen, wo diese Trennung möglich war, zeigten, daß der Druck die Löslichkeit der Silikate nicht merklich beeinflußt und vernachlässigt werden kann. Die Dichte des H_2O kann auch den chemischen Bestand der Mineralien verändern, soweit sie H_2O oder H statt K, Na enthalten.

Beim Experiment sind aus technischen Gründen zwei Fälle zu unterscheiden, in der Natur dieselben aus räumlichen: 1. bei relativ niederer Temperatur (zwischen 350° und 500°) hohe Konzentration von H_2O und CO_2 und geringe

[1] Daß die Kristalle im Filterrohr nicht etwa aus dem Bodenkörper durch die Öffnungen gefallen sind, beweist ihr von den Kristallen des Bodenkörpers durchaus verschiedener Habitus — sie sind meist rundum ausgebildet —, ferner die Zusammensetzung, die eine andere als die des Bodenkörpers ist, und das Fehlen gerade von Mikrolithen. Die Löslichkeit der Komponenten des Orthoklas in fluider Phase in H_2O mit gebundener CO_2 bei d = 0,2 ist etwa 0,0005 auf Gewichtsteile bezogen bei 365° (V. III, 3); sie nimmt mit steigender Temperatur zu (die Mikrolithen in V. II, 4 sind höchstwahrscheinlich Orthoklas; 40 mg bei 420°). Für Quarz ist die Löslichkeit in alkalicarbonathaltigem H_2O (d = 0,2) = 0,01 bei 420° (V. II, 4) und = 0,001 bei 310° (V. II, 3).

Konzentration der hochschmelzenden Komponenten SiO_2, Al_2O_3, K_2O usw. oder ihrer (auch der eutektischen) Mischungen, 2. bei hoher Temperatur (etwa zwischen 700° und 1000°) das umgekehrte Konzentrationsverhältnis wie bei 1. Fraglich ist ob, wie meist vorausgesetzt wird, in der fluiden Phase wirklich unbegrenzte Mischbarkeit dichter Dämpfe, z. B. von H_2O und CO_2 vorhanden ist. Eine solche kann nur für ideale Gase gelten, die bekanntlich keine festen Körper lösen können.

In der Natur wächst mit sinkender Temperatur die Konzentration von H_2O stark; daher kann zwischen 700° und 550° an Stelle einer Abscheidung eine Auflösung einzelner Mineralien eintreten. Im allgemeinen wird jedoch diese Auflösung ebenso, wie die Umstellung des ganzen Gleichgewichts bei sinkender Temperatur unvollständig sein. Die in der Natur zonar angeordneten Bodenkörper der aufeinander folgenden Ausscheidungen bei sinkender Temperatur, was wir als Sukzession der alpinen Mineralien bezeichnen, bleiben fast unverändert.

Die Kohlensäure ist in der Natur, wie die Einschlüsse der Kluft- und Drusenmineralien der Tiefengesteine zeigen, die einzige in größerer Menge vorhandene freie Säure und fehlt wohl nie in geringer Menge, als Ion an Natron, Kali, Kalk gebunden. Im letzteren Fall wird nach unseren Versuchen das Existenzgebiet der einzelnen Mineralien etwas verändert; die Mengenverhältnisse werden merklich verschoben, z. B. tritt Leucit etwas zurück (vgl. p. 430), Tridymit bleibt aus. Bei Gegenwart überschüssiger freier Kohlensäure (Versuchsreihe II) wird Leucit stark zurückgedrängt; Kalinephelin verschwindet bei viel CO_2. Bei kleinerer Kali- und Kohlensäurekonzentration unter 310° wird ein den gewöhnlichen Zeolithen nahestehendes Mineral erhalten; über 360° tritt dann ein glimmerähnlicher Zeolith auf. Man kann voraussehen, daß bei Anwendung von etwas Natron und Kalk neben wenig Kali die Übereinstimmung mit der Natur noch besser würde. Die Synthesen mit viel freier CO_2 neben H_2O kommen den alpinen Kluftmineralien am nächsten. Quarz und Kalifeldspat überwiegen da entsprechend den Vorkommen in der Natur.

VII. Zusammenfassung.

1. Als Filterrohrprodukte erscheinen Quarz, Orthoklas, Zeolithe, Pektolith, dagegen nicht Leucit und Kalinephelin. — Die Menge des Leucit als Bodenkörper nimmt mit steigender Temperatur ab, während die des Orthoklas zunimmt. Man hat Grund anzunehmen, daß bei den Temperaturen unserer Versuche nicht das Stabilitätsgebiet von Leucit und Nephelin, sondern nur ihr Existenzgebiet in H_2O liegt. — 1a. Die Menge der Filterrohrprodukte ist klein; also ist die Konzentration der Lösungen von Alkali-Aluminiumsilikaten beim kritischen Punkt niedrig. Demgemäß wird die kritische Temperatur des H_2O nicht wesentlich durch sie verändert.

2. Kalifeldspat wurde etwa von 340° (± 20°) ab gefunden. Hierbei bleibe dahingestellt, ob diese Grenze hauptsächlich durch die Temperatur oder durch den Sprung der H_2O-Konzentration am kritischen Punkte, der bei etwa 360° liegt, oder durch beides bedingt ist. Das Aufhören des Existenz- oder Stabilitätsbereichs des Kalifeldspat bei niedriger Temperatur wird von der Mineralsukzession in der Natur bestätigt. Damit ist wahrscheinlich mit der p. 425 ff. gegebenen Einschränkung und unter Berücksichtigung der H_2O-Konzentration ein weiterer Fixpunkt für das geologische Thermometer: 340° (± 20°) gewonnen. Die Gegenwart freier Kohlensäure und von Natron-Kali-Ionen in der Lösung ändert den Fixpunkt nicht merklich. Albit fehlte bei 430°, während ihn E. Baur in ziemlich ähnlich zusammengesetzten Lösungen bei 450°, Friedel und Sarasin über 430° erhielten. Möglicherweise wird auch durch das Auftreten von Albit bei bestimmten H_2O-Konzentrationsgrenzen ein Fixpunkt (430?) bestimmt.

3. Bei Gegenwart viel freier Kohlensäure ist bei 310° Quarz allein stabil. — Die wasserhaltigen Aluminiumsilikate erschienen bei tieferen Temperaturen unter 300°, bei höheren nur vorübergehend bei kurzer Erhitzung. Bei 360° und darüber sind mit und ohne freie CO_2 nach längerer Erhitzung die wasserfreien Aluminiumsilikate zu finden. Damit stimmt, daß in Mineraldrusen und Klüften auf Orthoklas die Hauptmenge des Quarz folgt, und erst später wasserhaltige Alumnosilikate wie die Zeolithe u. a. Die bei Gegenwart von viel freier Kohlensäure aus Aluminiumsilikatlösungen erhaltenen

Mineralien entsprechen den natürlichen Vorkommen besser als die Produkte von Synthesen ohne Kohlensäure. Mineralisatoren sind demnach wohl Säuren, die entweder bei höherer Temperatur in der Lösung bei konstantem Partialdruck weniger löslich werden (wie HCl, HF) oder deren Acidität verglichen mit SiO_2 abnimmt, wie Borsäure, oder für die beides zutrifft (CO_2).

4. Die Entstehung der kristallisierten Zeolithe bei Abwesenheit freier CO_2 setzt schon bei 100° ein und reicht unter Umständen bis 400°; doch ist ihr Stabilitätsbereich mit Ausnahme von Analcim wohl schon bei etwa 310° überschritten. Um die in der Natur vorkommenden Zeolithe zu erhalten, muß die Lösung, wie eine Vergleichung der Synthesen von Wöhler, Doelter, Lemberg, Thugutt mit unseren Ergebnissen zeigt, schon einigermaßen die gleiche Zusammensetzung wie der auskristallisierende Zeolith haben. CaO begünstigt die Entstehung der Zeolithe und wird von ihnen aufgenommen, der Lösung geringer Konzentration größtenteils entzogen. Die Gruppe der kristallisierten Zeolithe (und der wasserhaltigen Silikate) ist sehr ausgedehnt. Basenaustausch kann bei Zeolithen auch im Kristallgitter erfolgen.

5. Die von E. Baur, von M. Schlaepfer und P. Niggli, von Daubrée, von Ch. und G. Friedel u. a. in ähnlichen Systemen gefundenen wichtigsten Mineralien: Quarz, Kalifeldspat, Kalinephelin, Pektolith, Leucit, wurden bei unseren Versuchen wieder erhalten, außerdem einige neue Zeolithe.

6. Bei Zersetzung von Labradorplagioklas in wässeriger Lösung bis 400° entstehen nur die vorher erwähnten Mineralien. Also muß die in Gesteinen häufige Umwandlung des Labradorit in Zoisit und Albit einem höheren Temperaturbereich angehören, als er hier zur Anwendung kam.

VIII. Vergleichung der Naturvorkommen mit den Ergebnissen der Synthese.

Von J. Koenigsberger.

1. Drusen der Ergußgesteine.

Bei den synthetischen Versuchen mit heißem Wasser hatten wir jetzt und früher gefunden, daß bei Abwesenheit freier Kohlensäure häufig instabile Bildungen, z. B. Chalcedon, Tridymit, unter 800° usw. auftreten. Vielfach sind die Mineralien und

Drusen der Ergußgesteine unstreitig instabile Produkte[1]. Man sieht z. B. im Andesit von Pachuca (Mexiko) auf einer Stufe nebeneinander Siliciumdioxyd gleichzeitig in den beiden Modifikationen Tridymit, Cristobalit, was der Phasenregel widerspricht. Die Lithophysen im Obsidian Cliff des Yellowstone National Park führen nach IDDINGS[2] Quarz, Tridymit, Natron-Orthoklas, Magnetit und Fajalit, von denen wir früher die drei ersten bei der Einwirkung von Wasser auf das entsprechende Glas nur bei Abwesenheit von CO_2 erhielten, und von denen Tridymit zusammen mit Quarz sicher instabil ist. — Auch F. E. WRIGHT[3] findet ganz in Übereinstimmung mit unseren Versuchen in den Lithophysen von Harfntinnhryggur in Island Tridymit, daneben Fajalit, während wir statt des letzteren synthetisch Ägirin erhielten.

Nach H. MICHEL[4] ist in den Hohlräumen und Klüften im Basalt der Eilanderraumwiese bei Bodenbach das erste älteste Mineral Quarzin, dann folgen Analcim, Natrolith, Thomsonit und zuletzt Opal, sehr selten noch Calcit. Wie aus unseren synthetischen Versuchen folgt, kommt Opal nur bei Abwesenheit von freier CO_2 vor. Das Auftreten von Quarzin spricht deutlich für Instabilität.

Auch die Ausscheidungen in den Achatmandeln entsprechen labilen Vorgängen, so die abwechselnde Ausscheidung von Quarzin und Chalcedon, die nach H. HEIN[5] die Strukturelemente der Achate sind und auf denen Quarz als Amethyst ruht. R. NACKEN[6] zeigte, daß die Achatdrusen in den Melaphyren bei einer Temperatur, die in der Nähe der kritischen für Wasser liegt, bei der nur Quarz, nicht Quarzin oder Chalcedon stabil sind, ausgefüllt wurden. Also sind auch diese Mineralien aus den Drusen der Ergußgesteine sicher instabil.

Nach den Beobachtungen von H. LEITMEIER[7] ist im Basalt von Weitendorf Calcit später als Aragonit, während in den

[1] J. KOENIGSBERGER, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. p. 101. 1911.
[2] IDDINGS, U. S. Geol. Surv. 7. Rep. 1885. p 253.
[3] F. E. WRIGHT, Bull. Geol. Soc. America. 26. p. 255. 1915.
[4] H. MICHEL, Ann. k. k. Naturhist. Hofmuseum. 27. p. 113. 1913.
[5] H. HEIN, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXV. p. 182. 1908.
[6] R. NACKEN, Naturwissenschaften. 5. p. 269 u. 292. 1917.
[7] H. LEITMEIER, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXVII. p. 219. 1909.

alpinen Kluftmineralien die Sukzession umgekehrt ist. Der Sukzessionswechsel: Chalcedon I ⟶ Aragonit (Calcit) ⟶ Chalcedon II ⟶ Quarz ⟶ Calcit ⟶ Chalcedon III deutet auf Instabilität der ganzen Paragenese.

In den Mineraldrusen der Ergußgesteine sind labile, der Phasenregel nicht folgende physikalisch-chemische Vorgänge häufig zu beobachten, und das steht mit den synthetischen Versuchen, wie wir das früher ausführten, in Einklang. Andererseits gibt es einige Fälle, bei denen die sekundäre hydatopneumatolytische Mineralbildung in Ergußgesteinen der Phasenregel nicht widerspricht, wie das Cl. N. Fenner[1] für den Watchungbasalt nachgewiesen hat. Solche Fälle sind aber Ausnahmen.

2. Pegmatite.

Die Ergebnisse der Synthesen gestatten einige Schlüsse über die Bildung der leukokraten Granitpegmatite und der Mineraldrusen in Graniten und Pegmatiten, die ärmer an Biotit sind.

Die Granitdrusen bei Baveno, bei Alzo, im Fichtelgebirge sind von pegmatitischen Gesteinspartien umgeben. Unter der Voraussetzung, daß 1. die Drusen ganz von Wasser erfüllt waren und daß 2. nach außen kein Wasser entwich, läßt sich durch geometrische Ausmessung der Wassergehalt dieses Pegmatits schätzen und die Dampfdichte berechnen, bei der die Pegmatitstruktur merklich wird. Inwieweit die erste Voraussetzung zutrifft, ist an folgendem zu sehen: Man kennt die späteren, sicher hydatogenen Drusenmineralien, deren Existenzbereich unter der kritischen Temperatur des Wassers liegt, und die in Dampf von derjenigen geringen Dichte, wie sie unter 360° allein möglich ist, kaum löslich sind. Das sind z. B. die Zeolithe, Calcit, Fluorit. Überziehen diese Mineralien die ganze Drusenwandung, so muß flüssiges Wasser den Hohlraum völlig erfüllt haben. Ich habe nur drei Vertikaldrusendurchschnitte mit solchen Mineralien gesehen und konnte in zweien Zeolithe bezw. Calcit auch

[1] Cl. N. Fenner, Ann. N. Y. Acad. Sc. 20. II. p. 93. 1910.

teilweise in der Nähe der oberen Wand, der Decke, bezw. im oberen Teil der Druse finden. Die zweite Voraussetzung, daß der Drusenhohlraum für die Menge des zusammengedrängten flüssigen Wassers genügte, ist nach dem Befund wohl erfüllt, wie auch aus den Photographien zu sehen. Im Granit von Alzo liegen viele kleine Drusen nebeneinander; das Gestein ist frei von Sprüngen, auf denen Wasser entweichen konnte. Das Wasser erhielt Raum durch die Kontraktion bei Erstarrung und Abkühlung des umgebenden normalen Magmas, und was etwa an Raum fehlte, konnte es sich durch den eigenen Druck auf das noch halbflüssige Magma verschaffen. Die damalige Überlagerung war in Baveno [1], in Alzo, auch im Fichtelgebirge wahrscheinlich geringer als 1000 m = 250 Atm., also kleiner als der kritische Druck. — In Alzo (Taf. VIII) ist der Durchmesser des Drusenhohlraumes etwa $\frac{1}{5}$—$\frac{1}{7}$ des Durchmessers der äußeren Pegmatitbegrenzung; beide bilden unregelmäßige Ellipsoide im Granit. Also gibt etwa $(5 R_1 . 5 R_2 . 5 R_3 - R_1 R_2 R_3) : R_1 R_2 R_3 = 124 : 1$ das Verhältnis des Pegmatits zum Drusenvolumen bei Alzo. Im oberen Steinbruch bei Baveno ist (Taf. IX rechts von Mitte) der Pegmatitdurchmesser senkrecht zum Querschnitt etwa 10—20mal größer als derjenige der Druse, in den anderen Richtungen 2—3mal, so daß etwa gilt $(15 R_1 . 2 R_2 . 3 R_3 - R_1 R_2 R_3) : R_1 R_2 R_3 = 89$. Im Mittel ist das Drusenvolumen angenähert der 100. Teil des Pegmatitvolumen (mit einem Fehler von ± 50 %).

Wir nehmen auf Grund des obenerwähnten Befundes über die räumliche Verteilung des Mineralabsatzes in einer Druse an, daß viele Drusen bei 200°, also sicher auch bei 350°, von Wasser erfüllt waren. Die Dichte mußte demnach etwa zwischen 0,4 und 0,2 liegen. Wir nehmen als Mittel 0,3. In der Gesamtmasse des Pegmatit war daher die Dichte des überschüssigen freien H_2O anfangs rund $\frac{1}{300}$. Der Unterschied zwischen dem Wassergehalt des normalen Granits und des anfänglichen Pegmatits ist demnach nicht sehr groß; das Verhältnis der (gebundenen) Wassermenge im flüssigen

[1] Die Mächtigkeit der überlagernden paläozoischen Schichten — die Granitintrusion ist beiderorts wohl carbonisch — beträgt heute viel weniger als 1000 m. Sie sind stellenweise unter dem Mesozoicum erhalten.

und erstarrten Granit (vgl. Analysen normaler Granite) zu der des Pegmatit ist etwa 1 : 3. Dies entspräche bei 0° einem Druck von 5 Atm., bei der mutmaßlichen Schmelztemperatur des Pegmatit von 600—800° etwa 15 Atm. (als äußerste Grenzen 5 und 25 Atm.). Es waren also zuerst weder große Wassermengen, noch waren — was geologisch sehr wesentlich — sehr hohe Drucke zum Festhalten des Wassers erforderlich. Wasser selbst wird aber in den Pegmatitmineralien nicht in größerer Menge gebunden[1] als im normalen Granit. Deshalb reichert es sich immer mehr im flüssigen Rest an. Kurz vor der Drusenbildung steht daher der saure flüssige Pegmatitrest unter höchstem Wasserdruck und besitzt höchste H_2O-Konzentration. Deshalb ist dieser Rest leichtflüssig und findet bisweilen einen Ausweg; die sauren Pegmatitreste bilden dünne Adern, die das Nebengestein injizieren und quarzreich sind (vgl. auch p. 453).

Zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen wie die Naturbeobachtungen führen die Synthesen. C. Barus[2] fand, daß 210 g Glas mit 50 g H_2O bei 210° ein wasserhaltiges homogenes Glas gaben, 180 g Glas auf die gleiche Menge nicht mehr. Im ersteren Fall war das Glas imstande, bei 210° Wasser aufzunehmen, im zweiten Fall, der die obere Grenze des Konzentrationsverhältnis bei 220° gibt, nicht mehr. Hier ist also das Konzentrationsverhältnis Siliciumoxyd—Metalloxyd zu Wasser maßgebend. G. W. Morey[3] erhielt mit K_2O, $2SiO_2$ bei 440° und Wasser von der Dichte 2 : 75 = 0,028 ein homogenes, wasserhaltiges Glas, bei der Dichte 0,014 dagegen schon ein Gemisch von wasserhaltigem Glas mit Kristallen. Hierdurch wird die untere Grenze der Dichte gegeben; doch kann in letzterem Fall, da viel über kritischen Druck erhitzt wurde, nicht entschieden werden, ob das verminderte Konzentrationsverhältnis oder der verminderte Druck, der in diesem Fall mit ersterem gleichzeitig eintreten mußte, die Ursache sind. In Übereinstimmung mit C. Barus erhielten

[1] Die Menge des gebundenen Wassers, das im festen Granit hauptsächlich im Biotit, im festen Pegmatit wesentlich im Muscovit gebunden ist, ist in beiden annähernd gleich groß zu schätzen.

[2] C. Barus, Am. Journ. of Science. (4.) 9. p. 161. 1900.

[3] G. W. Morey, Zeitschr. f. anorg. Chem. 86. p. 314. 1914.

wir bei unseren Versuchen[1] an Obsidian und an gewöhnlichem Thüringerglas mit einer Wasserkonzentration, die weit über der oberen Grenze von Barus lag (etwa 10 g Glas auf 60 g H_2O bei 360°, 320°, 420°), kein wasserhaltiges Glas, sondern kristallisierte Mineralien. Eine nicht zu hohe Wasserkonzentration begünstigt also die Entstehung der Granitpegmatite; denn sie ermöglicht, wie Guthrie[2] zuerst aussprach, die Bildung einer Mischung von H_2O und Silikaten, die ein leichtflüssiges, noch bei tiefer Temperatur erweichendes Glas ist. Das steht in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Berechnungen, die keine hohe Wasserkonzentration für den Anfangspegmatit ergaben. — Aus den Beobachtungen in der Natur folgt ferner, daß bei Temperaturen erheblich unter dem Erstarrungspunkt des Granits die pegmatitische wasserreiche Schmelze Eisenmagnesiasilikate nicht aufnehmen kann. Das tiefstschmelzende Pegmatitglas ist zwar kein reines, scharf definiertes Quarz-Feldspateutektikum, wie A. Bygden[3] und wie E. S. Bastin[4] in Ergänzung der Untersuchungen von J. H. L. Vogt und H. E. Johansson zeigten. Gleichwohl ist, wenn Orthoklas gegen Albit vorwiegt, 25 % Quarz zu 75 % Feldspat die Regel. E. S. Bastin glaubt, daß die Schwankungen in der Zusammensetzung des Anchieutektikum durch variierenden Wassergehalt verursacht sind. Häufig, z. B. im Fichtelgebirge, ist die Muscovitmenge erheblich und dürfte von Einfluß sein. Auf Madagaskar fand A. Lacroix[5] neben den gewöhnlichen leukokraten Kali-Pegmatiten solche, in denen Natron zum großen Teil das Kali, Albit fast vollständig den Orthoklas ersetzte. Dort und auf Utö bei Stockholm (vgl. P. Holmquist[6]) treten ferner vereinzelt Lithiumpegmatite auf, die nach A. Lacroix und nach P. Holmquist von normalem Granit herzuleiten sind. In diesen Lithiumpegmatiten ist meist der

---

[1] J. Koenigsberger und W. J. Müller, Centralbl. f. Min. etc. 1905. p. 339 u. 358 1906.

[2] Vgl. bei J. Johnston, dies. Jahrb. 1915. II. p. 106.

[3] A. Bygden, Bull. Geol. Inst. Upsala. 7. p. 1. 1904.

[4] E. S. Bastin, U. S. Geol. Surv. Bull. 445. p. 41. Wash. 1911.

[5] A. Lacroix. C. R. 155. p. 441. 1912.

[6] P. Holmquist, Führer Geol. Kongreß Stockholm, 1900. No. 15. Archäische Geol. Küstenregion von Stockholm. p. 79.

Borgehalt hoch. Diese anormalen Pegmatite zeigen im wesentlichen dieselben Züge wie die normalen leukokraten Pegmatite.

Daß die pegmatitischen Drusen durch Anreicherung der leichteren und leichtflüchtigen Bestandteile, vor allem Wasser, bedingt sind, beweist außerdem ihre Verteilung. Wir finden die pegmatitischen Drusen im Dach des Granits in der Nähe der Schieferhülle. Bei Epprechtstein im Fichtelgebirge ist der Granit des untersten neuen Steinbruchs gleichmäßig feinkörnig mit einer schalig gewölbten Hülle. In dem nächst höheren Steinbruch sehen wir dieselbe Absonderung und schon kleine Drusen. Rings um diese Drusen geht der Granit gleichmäßig in biotitführenden feinkörnigen Pegmatit über, der nach innen eine schriftpegmatitische, aber doch noch Albit und Muscovit reichlich führende Zone zeigt. In dieser sitzen die Drusen mit Quarz, Orthoklas, Albit, Kali- und Lithionglimmer. Fluorit. Daneben findet man aplitische turmalinreiche Schlieren im Granit. Letztere sind umgeben von einer Masse grauen porphyrischen Mikrogranits, der sich nach innen konzentrisch oder einseitig in den aplitischen, Muscovit führenden Pegmatit differenziert. Dieser letztere schließt in seiner Mitte ein Nest von schwarzem Turmalin ein. In dem höchsten Steinbruch, südlich Ruine Epprechtstein, liegen die größten Drusen, ferner zahlreiche Quarz-Turmalinsonnen. Hier wie bei Baveno und Alzo (vgl. Taf. VIII u. IX) ist der Biotit stets an der Außenseite der pegmatitischen Zonen ausgeschieden. Ähnlich ist das Pegmatitdrusenvorkommen bei Reinersreuth am Plattenkopf (Fichtelgebirge), wo ein großer Granitaufschluß zu sehen ist. Je näher der oberen Grenze, dem Dach des Granitlakkolithen, um so mehr zeigt der Granit drusig-pegmatitische Ausbildung. Doch sitzen die Pegmatitnester nicht streng gleichmäßig verteilt, parallel der Grenzfläche im Dach. Die Verteilung ist vielmehr von Zufälligkeiten abhängig. Offenbar haben größere Blasen von etwas leichterem Magma, das Wasser, Bor, Fluor u. a. Verbindungen enthielt, verschiedene Wege eingeschlagen. Die Blasen drangen aus der Tiefe des Magmas empor, als dieses zu erstarren anfing und der Überschuß an flüchtigen Verbindungen mit dem Magma sich in kleine, leichter flüssige Blasen und Schlieren zusammenschloß. Diese erstarrten

entweder zu miarolitischen Drusen, oder sie ballten sich noch flüssig zu größeren Blasen zusammen. Ob lokal ein Überschuß an Wasser usw. im flüssigen Magma zustande kommt, hängt vom gesamten Wassergehalt des Magmas ab, der bei vorausgehender Teildifferentiation im aplitischen Teil des Magmas größer ist, außerdem noch vom Druck der überlastenden Schieferhülle. Ist die Überlastung gering, dann kann sich das Wasser aus den Silikaten ausscheiden und infolge seiner hohen Spannung einen Weg nach außen zur Atmosphäre bahnen. Umgekehrt werden sich bei hoher Überlastung überall im Granit die Wasser, Fluor usw. führenden Mineralien (Muscovit, Biotit usw.) in etwas größerer Menge bilden können. Nur bei schwacher Bewegung und einem weder zu hohen, noch zu geringen Drucke wird Differentiation in flüssigem Granitmagma, Schlierenbildung, Zusammenballen der Schlieren zum Pegmatitmagma zustande kommen. Häufig ist dann infolge Abkühlung von oben schon ein Dach von 20—200 m Mächtigkeit gebildet, in dem Pegmatitdrusen fehlen. — Ähnlich wie hier vom Fichtelgebirge beschrieben, schildern CH. H. WARREN[1] und CH. PALACHE den Vorgang im Riebeckitgranit von Quincy (Mass., U. S. A.). Unvermittelter ist der Übergang von einem normal erscheinenden Granit zu grobkörnigen leukokraten pegmatitischen Schlieren bei Florissant (Colorado, U. S. A.). Dort sind auch die sonst bei Differentiation ausgeschiedenen basischen Konkretionen, die randlich am Pegmatit auftreten, selten. — Die Differentiation und den Übergang von Schliere zum Gang, also die Beziehung zwischen miarolitischer Druse und Pegmatit, die H. ROSENBUSCH zuerst hervorgehoben hat, zeigt besonders deutlich der Granit von Baveno und Umgegend. In der Mitte und im oberen Teil des Granitsteinbruchs von Baveno sieht man die Schlieren mit pegmatitischen Zonen von Orthoklas, Albit, Quarz, außen umrandet von biotitreichen Flecken und Säumen; innen liegt die Druse (vgl. Taf. IX).

Derselbe Übergang und Zwischenzustand zwischen Mineraldrusen des Granits und Pegmatitgängen ist auch in dem Granit von Striegau zu sehen, in dem pegmatitische Gänge („Blätter“),

[1] CH. H. WARREN und CH. PALACHE, Proc. Am. Acad. 47. p. 146. 1911.

flache Schlieren und Drusen, wie G. Gürich[1] angibt, vorkommen. Nach der Beschreibung von Gürich scheint mir, daß sich auch bei Striegau eine Andeutung der später (p. 457) erwähnten zweifachen Paragenese findet. Besonders klar, weil auf kleinem Maßstab, sieht man die Differentiation in melano- und leukokraten Teil am Steinbruch bei Alzo (Taf. VIII) (bei Baveno auf der Südseite des Steinbruches an einem Bauernhaus). Die melanokrate Ausscheidung am Rand der Pegmatitlinse als Saum[2] oder Flecken besteht aus Biotit mit etwas Quarz oder ist biotitreicher Mikrogranit, bisweilen mit Kupferkies und Quarz, welche also hier vom pegmatitischen wasserreichen Magma nicht oder nicht vollständig aufgenommen wurden. — Im Steinbruch am Mte. Orfano bilden sowohl die basischen wie die pegmatitischen Ausscheidungen längliche scharfe Schlieren, deren Form Bewegung während dieser Periode anzeigt. In Baveno sehen wir auch den Übergang der differenzierten Schlieren zu Gangpegmatit[3]. Dort ist vgl. Taf. IX längs einer Spalte, die sich im halberstarrten Granit öffnete, von unten her, etwa 10 m tiefer etwas leichtflüssigeres wasserhaltiges Magma hinaufgedrungen, das mit basischem Saum und pegmatitischem Kern, in dem eine längliche Drusenkluft liegt, auskristallisierte. Schon deutlicher zeigen die Pegmatite auf Elba den Gangcharakter; sie verlaufen aber noch im Granit, aus dem sie entstanden; die Adern, die sie in den Granit entsenden, verschwimmen z. T. in ihm. Man sieht, daß sie in halbflüssiges, weiches Gestein eindrangen. Das Ausschwärmen und sich Auflösen ist besonders deutlich in dem an schönen Drusenmineralien (vgl. J. W. H. Adams, Zeitschr. f. prakt. Geol. **17**. 499. 1909) reichen, technisch ausgebeuteten Gang La Speranza bei S. Piero im Campo (vgl. Taf. X) auf Elba. — Auf niedrige Temperatur solcher Pegmatitgänge deuten auch die schwachen Kontakterscheinungen im Nebengestein, wie sie ein-

---

[1] G. Gürich, Jahrb. k. Preuß. Geol. Landesanst. **36**. p. 596. 1916 (Teil II, Heft 3.)

[2] Im Riebeckitgranit von Quincy, U. S. A., haben Warren und Palache (l. c. p 138) analoge Differentiationen beobachtet.

[3] Ähnliche Beispiele führt E. Bastin (l. c. p. 14) aus dem Granit von Maine an und kommt auch zu dem Ergebnis der Gleichzeitigkeit von Pegmatit und Granit.

gehender von L. Duparc[1] und von A. Lacroix aus Madagaskar beschrieben werden. E. S. Bastin bemerkt ergänzend, daß die mechanischen Wirkungen, das Aufbiegen und Aufblättern der Schichten des Nachbargesteins, an Pegmatitkontakten stärker sind als meist an Granitkontakten; er schließt daraus auf ein Erweichen des Nebengesteins. Dieses ist durch den Wassergehalt des Pegmatits verursacht, und die Leichtflüssigkeit des Pegmatitmagmas ermöglicht das Eindringen in die entstandenen Fugen.

Die kältesten sehr leicht flüssigen Reste des pegmatitischen Magma, die man als wässerige Lösung mit hohem Kieselsäuregehalt bezeichnen kann, sind als quarzitische Pegmatitadern erstarrt. Solche erwähnt E. S. Bastin[2] von Paris, Maine, U. S. A. Die Synthesen Spezia's und von uns zeigen (vgl. p. 431), daß diese Lösungen außer Kieselsäure noch Wasser und Alkalien enthalten mußten, oft auch Kohlensäure, daneben, wie mancherorts die Einschlüsse von Epidot etc. in den Quarzkristallen beweisen, eine geringe Menge von Eisenmagnesia-Aluminaten. Chemisch aber nicht genetisch stehen diese Quarzpegmatite den alpinen Mineralien nahe. Das Temperaturintervall ihrer Auskristallisation ist dasselbe wie das der alpinen Mineralien. In den Sammlungen sieht man vielfach die Quarze mit Chlorit- und Epidoteinschluß aus Madagaskar, die A. Lacroix[3] beschrieben hat. Sie gleichen durchaus den entsprechenden Vorkommen des Aarmassivs. Zu den quarzitischen Pegmatiten gehören nach A. Lacroix ferner die großen Quarzlagerstätten von Minas Geraes und die der Crystall mountains (Arkansas); ähnlich auch in Finnland (vgl. E. Mäkinen[4]). G. Gürich erwähnt von Striegau Quarzgänge in einer Mächtigkeit von mehreren Metern, in denen früher schöne Drusen von Bergkristallen gefunden wurden, deren Zusammenhang mit den Pegmatiten jedoch noch nicht festgestellt ist.

---

[1] L. Duparc, M. Wunder, R. Sabot, Les minéraux des pegmatites des environs d'Antsirabe à Madagascar. Genève 1910.

[2] E. S. Bastin, l. c. p. 19.

[3] A. Lacroix, C. R. **155**. p. 491. 1912.

[4] E. Mäkinen, Bulletin de la Commission Géologique de Finlande No. 35. Die Granitpegmatite von Tammela in Finnland und ihre Mineralien. 1913.

Die Trennung des Pegmatits vom Muttergestein, dem Granitit von Fredrikshald nach W. C. Brögger[1], ist vollständig in den Pegmatitgängen am Vansjö bei Moss, Norwegen. Dort fallen die bisweilen Metergröße erreichenden Kristalle oder parallel angeordneten Aggregate einzelner Mineralien, wie Orthoklas, Biotit auf. Der Rand des Pegmatits gegen das kältere Nebengestein, Gneis, ist feinkörnig. Wenn wir nach Baveno und den anderen Vorkommen urteilen dürfen, war das pegmatitische Magma am Vansjö, da es Biotit und Erze mit sich führen konnte, heißer, vielleicht auch wasserärmer als in den vorher erwähnten Beispielen. Tatsächlich ist auch die Größe der Drusenhohlräume bei Moss klein, verglichen mit der Pegmatitmasse. Möglich wäre, daß der Wasserdampf durch das nur teilweise erwärmte Nebengestein, welches als Gneis undicht sein konnte, kurz vor der Drusenbildung nach außen entwich. Aber wegen der Lage der Drusen in der Mitte des Pegmatits und dem Vorhandensein melanokrate Minerralien ist ein ursprünglich geringer Wassergehalt und höhere Temperatur wahrscheinlicher.

Die vorhergehenden Darlegungen sind in vieler Hinsicht lediglich eine Bestätigung der früheren Auffassungen von Naumann, Brögger[2], Rosenbusch[3]; sie gehen nur in folgenden Punkten darüber hinaus und kommen da der Auffassung von Forchhammer, Credner, Reyer[4] etwas näher.

Die sogenannten gewöhnlichen oder echten (Brögger) Granitpegmatitgänge, die umgewandelten oder nicht umgewandelten Biotit in größerer Menge führen, stehen mit den pegmatitisch-miarolitischen Drusen nicht in direktem Zusammenhang; sie sind aus einem zwar wasserreicheren Magma noch bei einer Temperatur, die über dessen Erstarrungs-

[1] W. C. Brögger, Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge. Kristiania 1906. Die hier erwähnten Beobachtungen und Schlußfolgerungen über die Pegmatite am Vansjö sind von mir am Ort gemacht, wie mit Rücksicht auf eine frühere Polemik des Herrn V. M. Goldschmidt bemerkt sei.

[2] W. C. Brögger, Zeitschr. f. Krist. 16. p. 215. 1890. Dort ist die ältere Literatur, Naumann, Credner u. a. zitiert.

[3] H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre. p. 100 u. 284. Stuttgart 1910.

[4] E. Reyer, Theoret. Geologie. p. 101. Stuttgart 1888.

temperatur lag, vom granitischen Magma abgezweigt. Die pegmatitisch-miarolitischen Drusen dagegen sind an Stellen, wohin eine höhere Wasserkonzentration des Magmas beim Erstarren hingedrängt wurde, nach dem Erstarren des umgebenden normalen Magmas entstanden. Wie die Drusen haben die leukokraten Granitpegmatitgänge, die spärlich oder gar nicht Biotit führen und meist auch aplitisch sind, sich erst unmittelbar beim Erstarren des Magmas in der erstarrenden Masse differenziert oder seltener von da in das Nebengestein abgezweigt. Es sind das hauptsächlich die reinen und die muscovitreichen und auch die turmalinführenden Granitpegmatitschlieren und -gänge. Man braucht nach den hier erörterten Beobachtungen ihre Entstehung nicht einer besonderen pneumatolytischen Periode zuschreiben, zu welcher Anschauung Rosenbusch und andere Autoren neigen, sondern muß auf Grund der hier gegebenen Beobachtungen schließen, daß die Pegmatite aus dem erstarrenden Magma hervorgehen, ohne daß besondere Emanationen aus größerer Tiefe aufsteigen. Die leukokraten Pegmatitgänge stehen in der Mitte zwischen magmatischen Eruptivgängen, wohin Brögger sie weist, und zwischen Sekretgängen oder Exsudaten, wie Reyer sie nennt. Die hydrothermale Lateralsekretionstheorie trifft insoweit zu, als das Wasser die Leichtflüssigkeit der Magmareste bedingt und diese gewissermaßen in Wasser, aber über dem kritischen Druck gelöst sind, aber das pegmatitische Wasser hat die silikatischen usw. Bestandteile nicht aus den erstarrten Gesteinen herausgelöst, sondern aus dem flüssigen Magma mitgenommen. Eine sekundäre teilweise Zersetzung der umgebenden Wände des erstarrten Gesteines durch das wasserhaltige Magma ist sehr selten zu beobachten. Letzteres zeigt, daß auch hier meist kein Gleichgewichtszustand vorhanden war, der die Anwendung der Phasenregel unbedingt erlaubt. Ob die häufige Chloritisierung des Biotits in den echten kaum differenzierten Granitpegmatitgängen nach der Erstarrung des Biotits durch die übrigbleibende wasserreichere Lösung erfolgte oder bei der Auskristallisation selbst, muß dahingestellt bleiben. — Die Anreicherung der flüchtigen Bestandteile, die fortschreitende Verdünnung der übrigbleibenden wässerig-magmatischen Lösung erfolgte gleichzeitig mit der

fortschreitenden Erstarrung des normalen Magmas, dem Sinken der Temperatur und der Dampfspannung.

Die obigen Beobachtungen in Zusammenhang mit den Synthesen erlauben eine Verbesserung des früher[1] von mir gemachten Versuches, das Temperaturintervall der Mineralbildung der Drusen in muscovit-turmalinführenden leukokraten Pegmatiten und Graniten darzustellen. Im Schriftpegmatit wurde β Quarz, der über 570° stabil ist, gebildet, wie F. E. Wright[2] und E. S. Larsen zeigten. An Stelle des β-Quarz tritt mit Annäherung an die Pegmatitdruse der α-Quarz. E. S. Bastin[3] findet, daß der Quarz aus grobkörnigem Pegmatit in der Nähe der Druse, also Quarz, der sicher noch dem Pegmatit zuzurechnen ist, α-Quarz war, während der Quarz im Schriftgranit und feinkörnigen Pegmatit zum β-Quarz gehört. Dadurch ist die obere Grenze der ersten Drusenmineralien, die noch etwas später sind als der eben erwähnte α-Quarz ihrer pegmatitischen Umrandung, zu höchstens 570° bestimmt. Die zweite[4] zeitliche Trennung von Orthoklas und Quarz in der Weise, daß zuerst bei höherer Temperatur Orthoklas und dann bei tiefer Temperatur Quarz sich ausscheidet, findet also unter 575° statt. Durch Synthesen ist ferner als untere Temperaturgrenze für Epidot etwa 440°, für Albit etwa 420°, für Orthoklas etwa 340° wahrscheinlich gemacht. Andererseits sind die meisten Zeolithe außer Analcim, wie aus Synthesen hervorgeht, unter 250°, wahrscheinlich von etwa 200° ab entstanden. In den Beginn der Zeolithkristallisation fällt das Ende der Ausscheidung der Lithium-Bor-

[1] C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. 2. p. 27. 1912.

[2] F. E. Wright und E. S. Larsen, Amer. Journ. of Science. 27. p. 421. 1909.

[3] E. S. Bastin, l. c. p. 38.

[4] In zwei Temperaturintervallen wird bei fallender Temperatur zuerst Orthoklas, dann Quarz ausgeschieden. Erstens während der Erstarrung der granitischen Schmelze von etwa 1200—700°, zweitens bei Abkühlung der wässerigen Lösung von etwa 550—300°. Doch greifen in beiden Intervallen die Kristallisationsfolgen von Orthoklas und Quarz stellenweise ineinander, in dem ersten Intervall im Magma infolge von Übersättigung an SiO_2 und wegen der Kristallisationswärme, wie W. Mackie (Trans. Edinb. Geol. Soc. 9. p. 247. 1908) zeigte, im zweiten Intervall hauptsächlich, wenn SiO_2 überschüssig war.

Chlor-Fluor-Mineralien in den Pegmatitdrusen wie in den alpinen Mineralklüften. Diese sind also zwischen 360° und etwa 200° auskristallisiert. Chloritmineralien fehlen in den Pegmatitdrusen, wenn der Pegmatit der unmittelbaren Drusenumgebung arm an Biotit ist. Daraus folgt: der Chlorit der Granitdrusen war nicht in dem wässerigen Pegmatitmagma enthalten, ist also nicht während des Temperaturfalles von 800° ab in der Lösung geblieben, sondern im anstoßenden Granit durch das sich abkühlende Wasser nachträglich unter etwa 400° durch Zersetzung des Biotit gebildet und vielleicht nur in die Druse geschwemmt worden.

V. Dürrfeld [1] hat im Waldsteingranit des Fichtelgebirges nach der bisher diskutierten normalen Ausscheidung, die mit Topas, Axinit, Turmalin endigt, noch eine zweite Generation von sekundärem Albit, Quarz, Adular, Turmalin beobachtet, auf die Muscovit, Apatit, Fluorit, Baryt, Kupferkies, Hyalit usw. folgen. Dürrfeld schreibt die erstere Paragenese den hier oben erwähnten Ursachen, die darauf folgende zweite mit sekundärem Albit, Quarz und etwas Adular beginnende Gruppe aber „der Tätigkeit der im Gestein zirkulierenden Wässer" zu.

E. Mäkinen [2] hat in den Mineralien der Granitpegmatite von Tamella ebenfalls 2 Paragenesen beobachtet: die erste mit Apatit (1), Triphyllin (2), Tapiolit, Columbit (1), Beryll (1), braunem Turmalin (1—2), Muscovit (2), Albit (2), Mikroklin (2), β-Quarz, alle über 575° ausgeschieden; die zweite Folge unter 575° mit α-Quarz, Muscovit, blauem Turmalin, Chlorit, Gigantolith. Hier ist wohl die erste Ausscheidungsreihe aus wasserhaltigem Magma, das mit sinkender Temperatur immer reicher an Wasser wurde, entstanden, entspricht also noch dem Pegmatit, während die zweite Ausscheidungsfolge den Drusenmineralien aus einer wässerigen Lösung dieses Magma bei weiter sinkender Temperatur entspricht. Ob bei diesem hinsichtlich des Temperaturganges kontinuierlichen Vorgang zwei getrennte Ausscheidungsfolgen auftreten, hängt wohl von

[1] V. Dürrfeld, Zeitschr. f. Krist. **46**. p. 3. 1909.
[2] E. Mäkinen, l. c.

dem Druck und damit der Dichte des primär im Pegmatit enthaltenen Wassers ab.

Aus anderen Gegenden ist aber eine solche zweite Folge meines Wissens in der Literatur nicht erwähnt; sie bildet also wohl eine Ausnahme.

Zusammenfassung:

1. Das Magma leukokrater, wenig oder keinen Biotit enthaltender Pegmatite ist mit dem Granit gleichzeitig und aus ihm durch Differentiation an Stellen entstanden, an denen bei der Erstarrung des Granits etwas überschüssiges Wasser, das häufig mit Fluor- und Borionen beladen war, zusammengedrängt wurde.

2. Die pegmatitische Struktur ist als solche schon zu erkennen, wenn der Gehalt des Magmas an freiem Wasser etwa 3mal größer war als der des normalen Granits an gefundenem Wasser.

3. Bei Beginn der pegmatitischen Differentiation aus erstarrendem Magma werden in vielen Graniten zuerst die melanokraten Bestandteile ausgeschieden. Hierbei beträgt der Wassergehalt des Magmas etwa 3—5 %.

4. Leukokrate Pegmatitgänge im Granit, die auch in das Nebengestein ausschwärmen können, bilden sich, wenn große Granitmassen, die nicht gebundenes Wasser enthalten, langsam erstarren, und in der Nähe der Erstarrungstemperatur eine schwache Bewegung im Magma das Zusammenballen der leichter beweglichen leukokraten pegmatitischen Schlieren ermöglicht. In kleineren Granitmassen, in denen sich nahe am Dach das wasserreichere Magma sammelte, findet man statt der Pegmatitgänge nur Pegmatitschlieren und Kugeln.

5. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Typen von Pegmatitgängen, den Pegmatiten mit eisenhaltigen und eisenfreien Alumnosilikaten oder ohne erstere nur mit eisenfreien Alumnosilikaten oder lediglich mit Alkalisilikaten, ist wahrscheinlich durch die Zeit ihrer Loslösung am Ausgangsort im wasserreichen Granitmagma gegeben. Diese Zeit bestimmt ferner Temperatur, Wassergehalt und damit auch die wesentlichen chemischen Bestandteile der Lösung. — Das Auftreten

seltener Mineralien, die Bor, Fluor, Lithium enthalten, ist von der primären Zusammensetzung des Granits an dem Ausgangspunkt des Pegmatits abhängig.

6. Am Ende der Pegmatitkristallisation reichert sich durch Auskristallisation wasserfreier Silikate die Konzentration des Wassers aus dem wasserhaltigen Pegmatit-Magma immer mehr an. Diese wässerige Lösung wird durch das Erstarren des umgebenden Magma in einen Hohlraum zusammengedrängt, und aus ihr scheiden sich zuletzt die eigentlichen Drusenmineralien des Pegmatit aus.

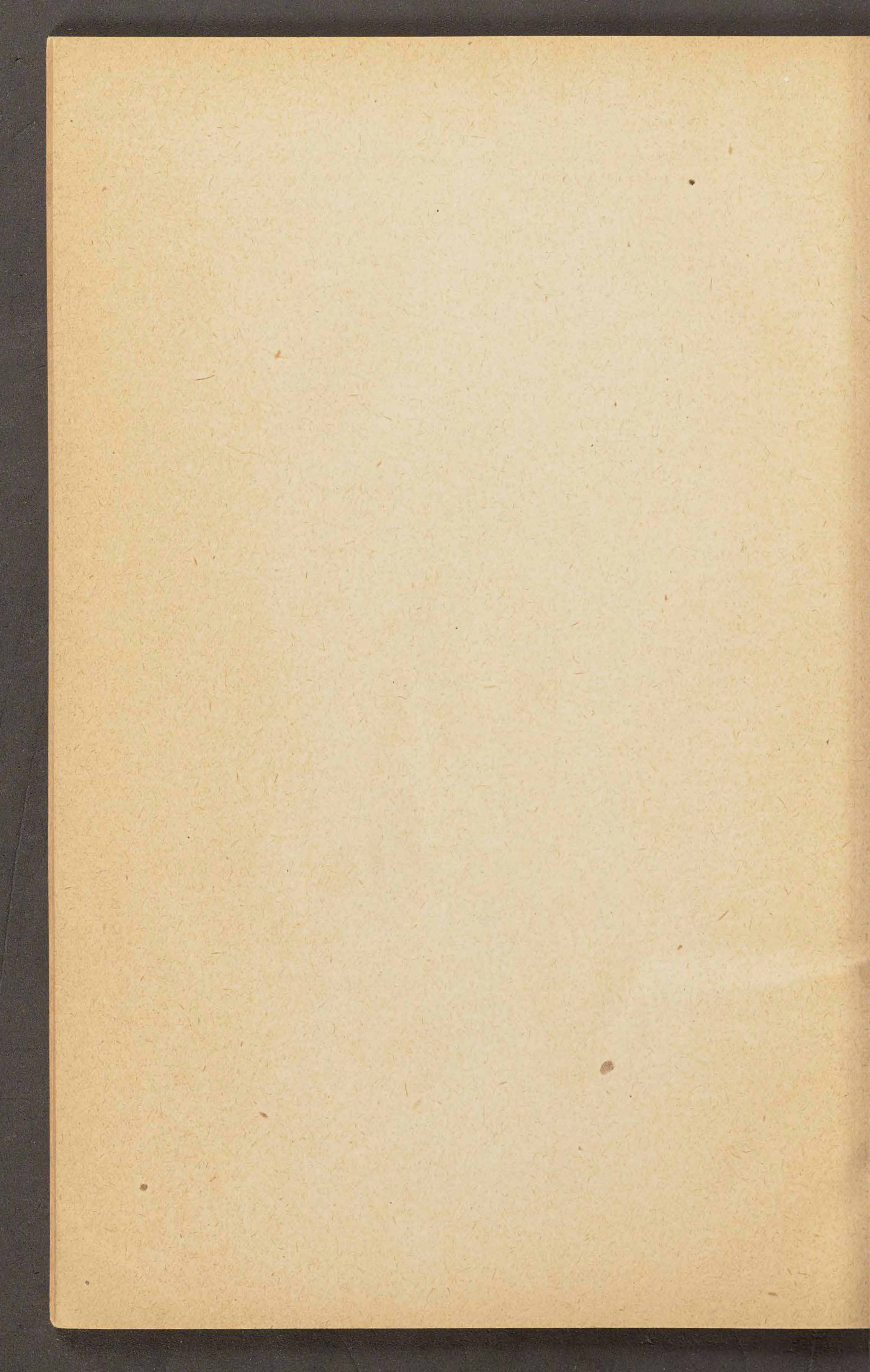
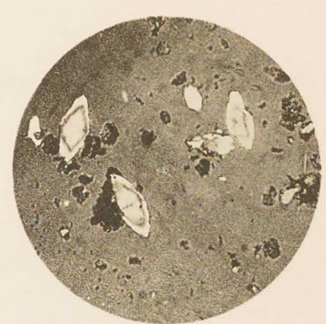


Fig. 1. Vergr. 80f.
Großer Kalifeldspathzwilling und kleinerer länglicher scheinbar einfacher Kalifeldspath. Die rundlichen Körner mit punktförmigen Trübungen in der Mitte sind Leucitskelette.



Bodenkörper der mit HCl behandelt worden war. V. I. 3 (57).

Fig. 2.
Trigonaler (?) Quarz in polaris. Licht; Nicol unter 70^0 gekreuzt.



V. II. 4 (3). Filterrohrprodukt.

Fig. 3.
Glimmerzeolith (80f. Vergr.)



Bodenkörper. V. II. 4 (3).

Fig. 4a. Nicols + Vergr. 250f. nat. Licht. Fig. 4b.
Leucitvierlinge in a links unten. Die hexagonal begrenzten Tafeln mit trübem Kern sind Nephelin. Die Nadelbüschel sind Pektolith.



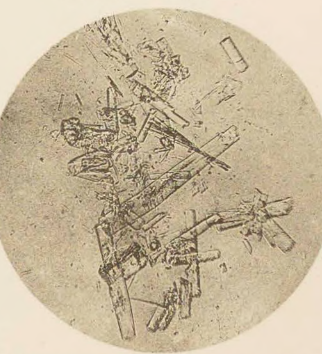
Bodenkörper. V. IVb. 4 (55).

Fig. 5.
Zeolith A.



Bodenkörper. V. II. 2 (1).

Fig. 6. Vergr. 80f.



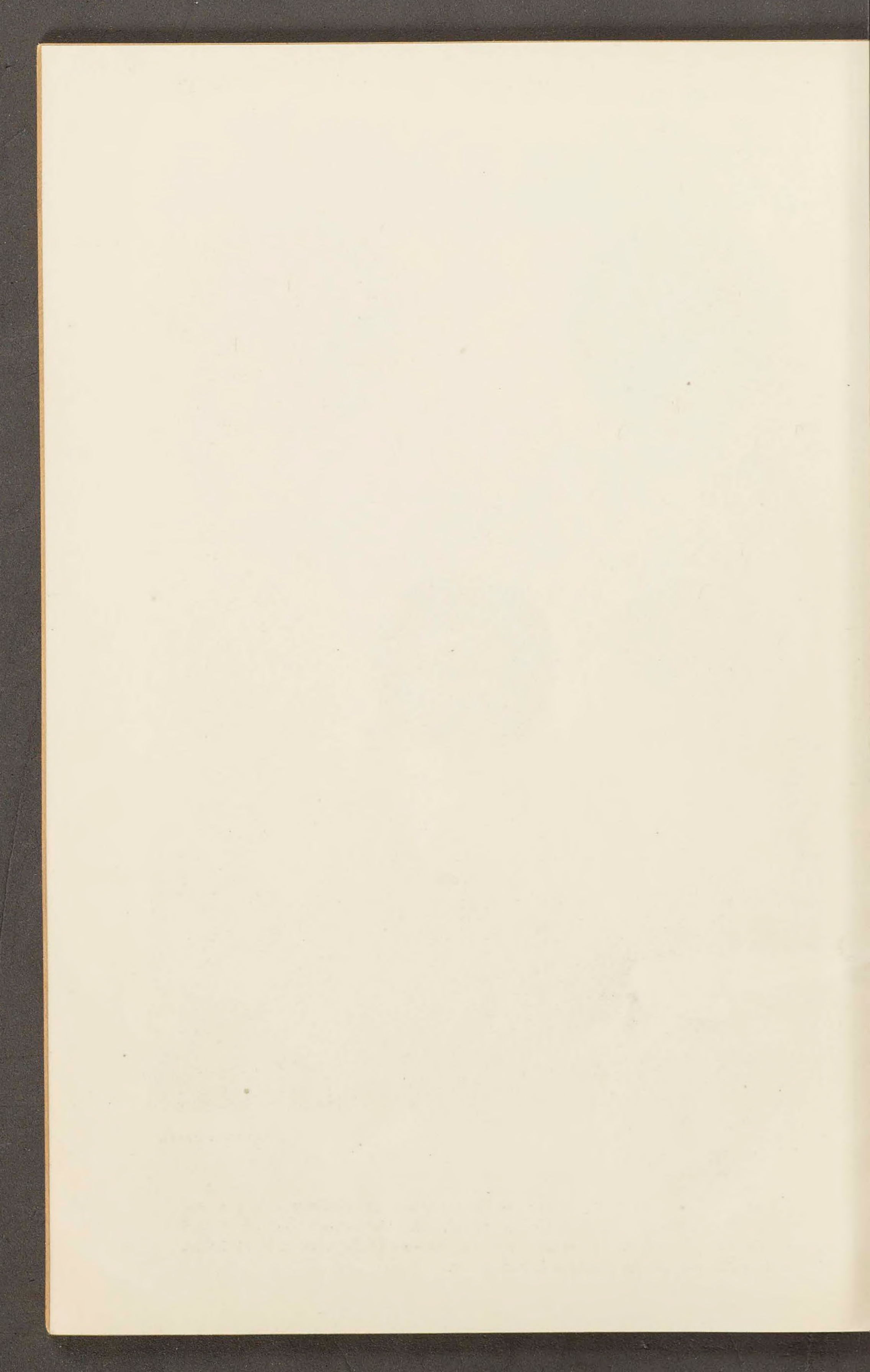
Zeolith Z in grossen Nadeln, daneben kleines Pektolithbüschel und etwas trüber Nephelin.
Bodenkörper. V. 1 (62).

Fig. 7.
Infolge starker Brechung dunkel erscheinende Pektolithsäulen. Die feinen um die Säulen strahlig angeordneten Nadeln von Zeolith Y sind auf dieser Reproduktion nicht klar zu erkennen.



Filterrohrprodukt.
V. IVa. 2 (67).

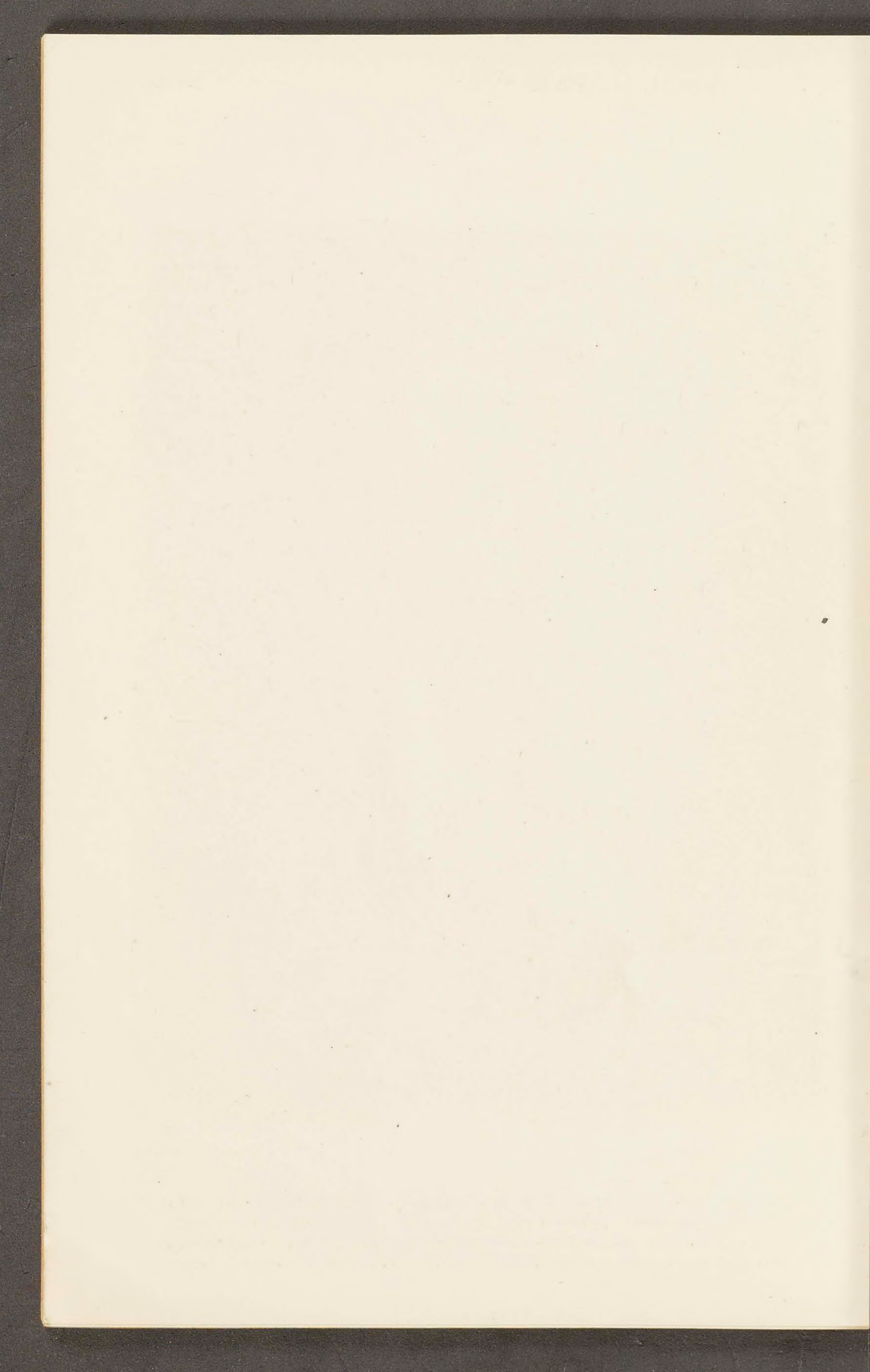
Carl Ebner, Stuttgart.





Carl Ebner, Stuttgart.

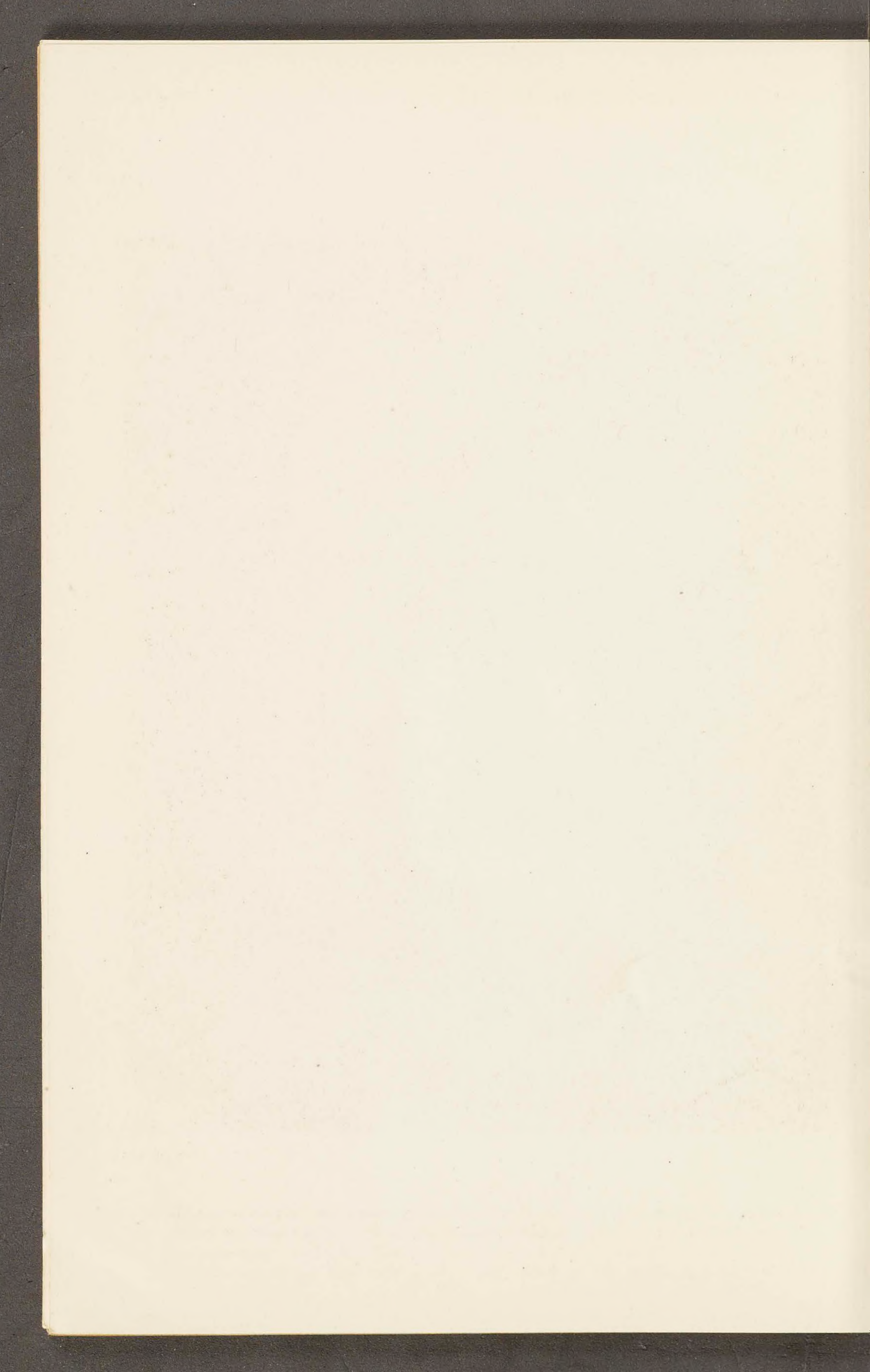
I. Granit von Alzo. Aplitisch-pegmatitische Drusenbildung als Anfänge einer pegmatitischen Differentiation. Größere Drusen bei D. Die biotitreichen Spaltteile b sind als dunklere Stellen zu erkennen. Die pegmatitische Differentiation P ist heller, weil biotitärmer als der normale Granit n. Gr.





Carl Ebner, Stuttgart.

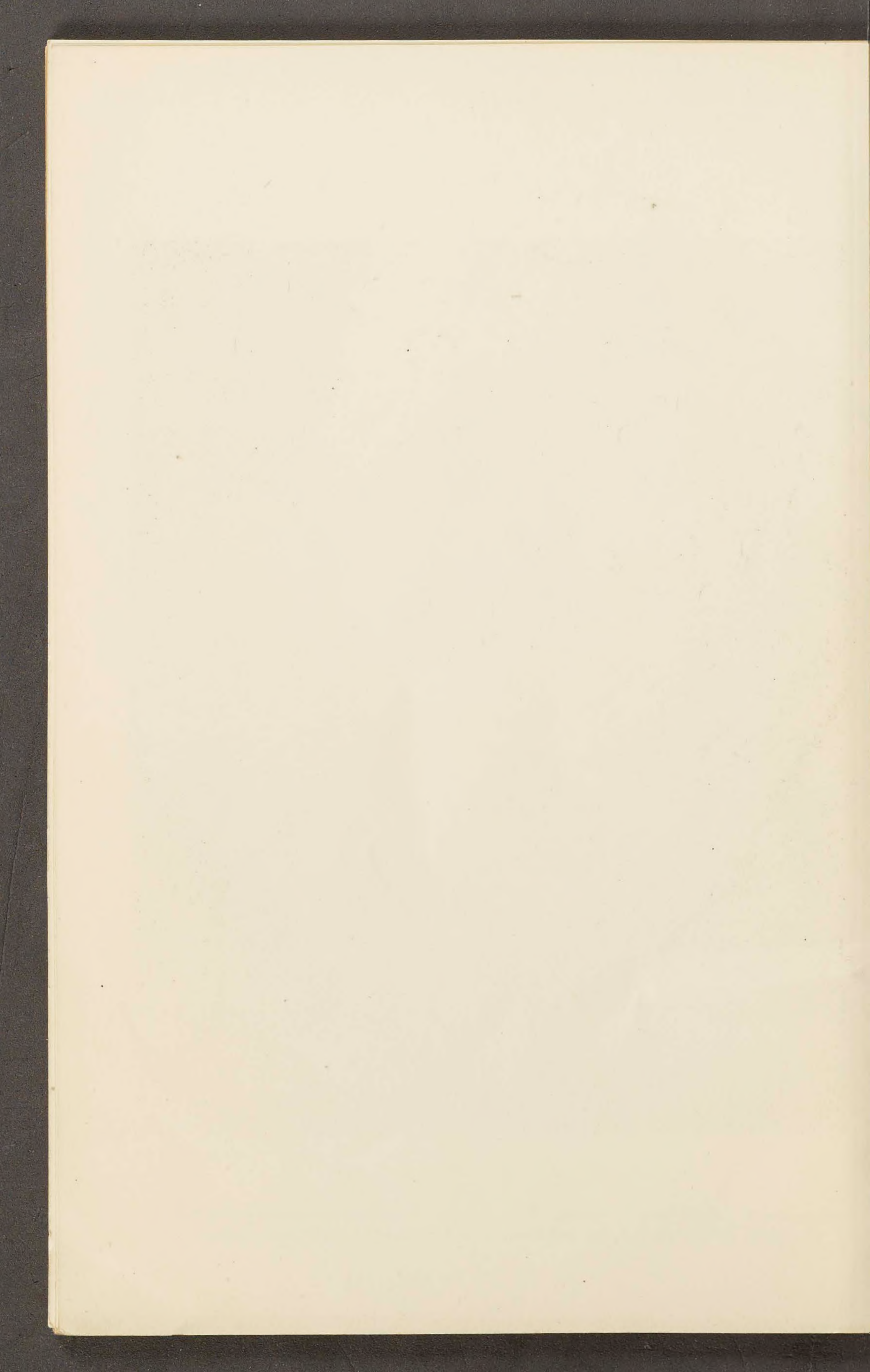
II. Granit von Baveno, Italien. P ist eine längliche pegmatitische Differentiation, die von biotitreichen Granitschlieren (b) umgeben ist. n. Gr. ist der normale Granit. D sind kleine Drusen im Pegmatit. Die Differentiation hat das Pegmatitmagma in einen Spaltengang, den es durch eigenen Druck offen hielt, sich sammeln lassen.

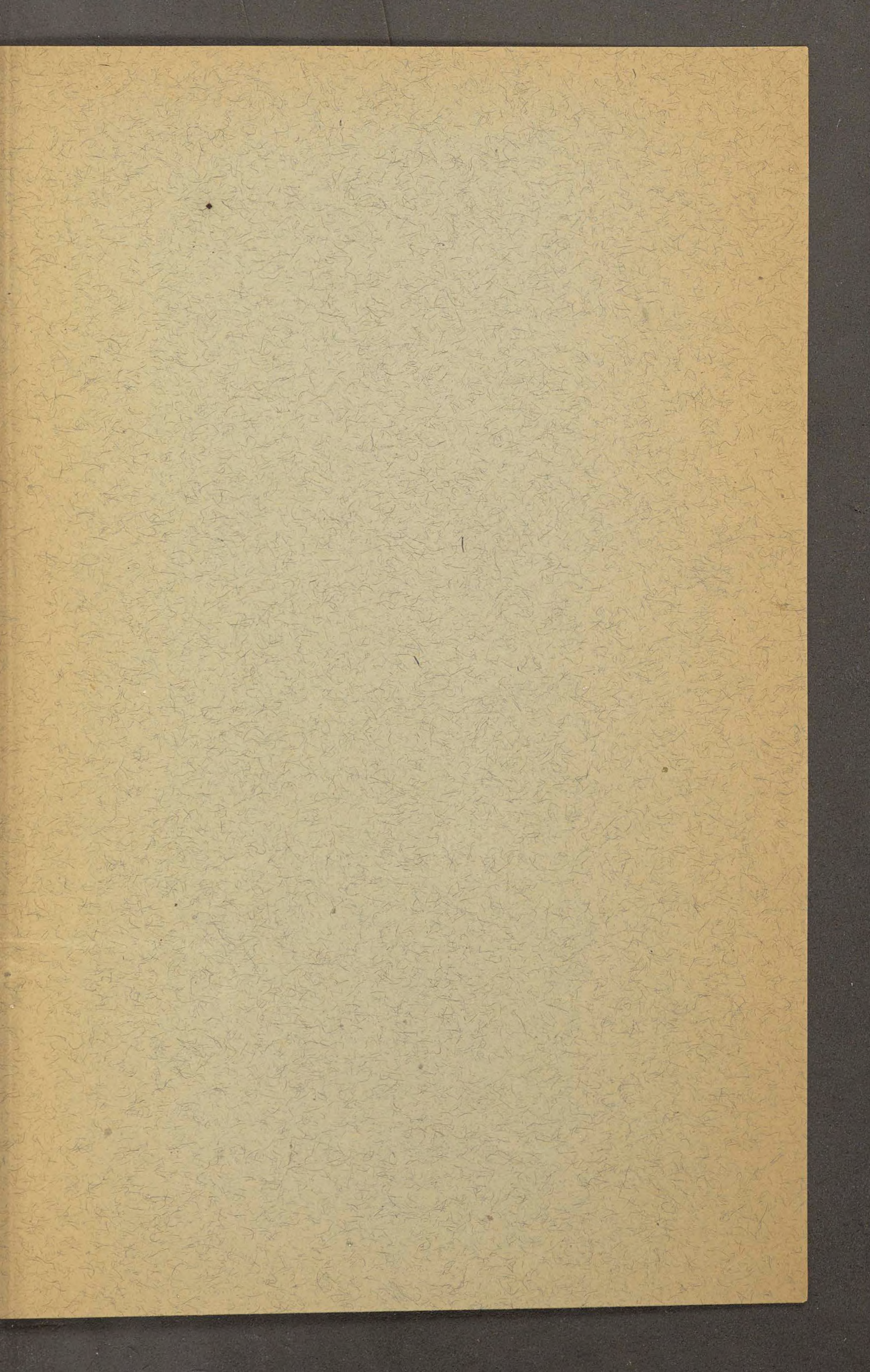




Carl Ebner, Stuttgart.

„La speranza" bei S. Piero in Campo, Elba, Italien. Ausschwärmen pegmatitischer Gänge im eigenen Granit, die mit dem halbflüssigen Gestein teilweise wieder sich vermischen.





Druck von Carl Grüninger Nachf. Ernst Klett, Stuttgart.